RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 agosto **1910.**

Matematica. — *Sulla determinazione di varietà dotate di proprietà intrinseche date a priori.* Nota II del Corrispondente G. Ricci.

Come ho osservato nella mia precedente Nota di egual titolo (1) il problema di determinare una varietà V_n, date le rotazioni di una ennupla di congruenze ortogonali ad essa appartenente, ha la sua espressione analitica nel sistema di equazioni a derivate parziali di 1° ordine, che ivi ho designato con (A) (2); nel quale le γ_{hij} rappresentano le rotazioni date e le λ_{ijr}

$$2\gamma_{hij} = \Sigma_{rs}\left\{\lambda_i^{(r)}\lambda_j^{(s)}\left(\frac{\partial\lambda_{hjr}}{\partial x_s} - \frac{\partial\lambda_{hjs}}{\partial x_r}\right) + \lambda_i^{(r)}\lambda_h^{(s)}\left(\frac{\partial\lambda_{jlr}}{\partial x_s} - \frac{\partial\lambda_{jls}}{\partial x_r}\right) + \lambda_j^{(r)}\lambda_h^{(s)}\left(\frac{\partial\lambda_{ilr}}{\partial x_s} - \frac{\partial\lambda_{ils}}{\partial x_r}\right)\right\}.$$

gli elementi incogniti dei sistemi coordinati covarianti delle congruenze, di cui l'ennupla deve risultare.

In altri termini, varietà che corrispondono ai dati del problema esistono e si determinano mediante la effettiva integrazione del sistema (A), se esso è integrabile; non esistono nel caso opposto.

Intento di questa Nota è il portare un primo contributo allo studio delle condizioni di integrabilità del sistema (A) e quindi alla risoluzione dei problemi, ai quali nella precedente Nota ho accennato, ed il cui interesse per lo studio delle proprietà intrinseche degli iperspazî ho allora cercato di mettere in evidenza.

(1) Cfr. questi Rendiconti, fascicolo del 20 febbraio 1910.

(2) La formola (A) deve essere corretta come segue

Sono note e giova qui richiamare le relazioni tra i simboli di Riemann relativi ad una forma fondamentale

$$\varphi = \sum_{1}^{n}{}_{rs}\, a_{rs}\, dx_r\, dx_s,$$

che il Christoffel pose per primo in evidenza. Designando, come io soglio, con $a_{rs,tu}$ quei simboli si hanno le identità

$$(a) \qquad \begin{cases} a_{rs,tu} \equiv -a_{sr,tu} \\ a_{rs,tu} \equiv -a_{rs,ut} \end{cases}$$

$$(b) \qquad a_{rs,tu} + a_{ru,st} + a_{rt,us} \equiv 0$$

$$(c) \qquad a_{rt,us} \equiv a_{us,rt}\,.$$

Non è però stato osservato ed interessa per quanto segue di osservare che le (c) sono contenute nelle (b), come risulta combinando per addizione le (b) colle analoghe:

$$a_{sr,tu} + a_{su,rt} + a_{st,ur} \equiv 0$$
$$a_{tr,su} + a_{tu,rs} + a_{ts,ur} \equiv 0$$
$$a_{ur,st} + a_{ut,rs} + a_{us,tr} \equiv 0\,.$$

Ricordo [1] ancora che, definita una V_n, secondo Riemann, mediante la forma fondamentale φ, se in essa si considera una ennupla di congruenze ortogonali rappresentate dai sistemi di equazioni simultanee

$$\frac{dx_r}{ds} = \lambda_h^{(r)}\,,$$

le rotazioni della ennupla sono definite dalle posizioni

$$\lambda_{h|rs} = \Sigma_{ij}\, \gamma_{hij}\, \lambda_{i|r}\, \lambda_{j|s}\,,$$

le quali, posto

$$(1) \qquad \gamma_{hi,kj} = \frac{\partial \gamma_{hik}}{\partial s_j} - \frac{\partial \gamma_{hij}}{\partial s_k} + \Sigma_g\, \gamma_{hig}(\gamma_{gkj} - \gamma_{gjk}) + \Sigma_g(\gamma_{ghj}\, \gamma_{gik} - \gamma_{ghk}\, \gamma_{gij}),$$

per derivazione ed eliminazione delle derivate delle $\lambda_{h|r}$ conducono alle

$$(2) \qquad \gamma_{hi,kj} = \Sigma_{pqrs}\, a_{pr,qs}\, \lambda_h^{(p)}\, \lambda_k^{(q)}\, \lambda_i^{(r)}\, \lambda_j^{(s)}\,.$$

[1] Cfr. Ricci, *Sui sistemi di congruenze ortogonali* ecc., § I. Memorie della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei, serie 5ª, vol. II.

Mentre poi, tenuto conto delle relazioni

$$\gamma_{hik} + \gamma_{ihk} = 0, \tag{3}$$

dalle (1) seguono le identità

$$\gamma_{hi,kj} = -\gamma_{ih,kj} \quad , \quad \gamma_{hi,kj} = -\gamma_{hi,jk} \tag{α}$$

analoghe alle (a), tenendo conto delle (b) si perviene alle equazioni

$$\gamma_{hi,kj} + \gamma_{hj,ik} + \gamma_{hk,ji} = 0, \tag{β}$$

che sono algebriche nelle $\lambda_h^{(r)}$ e di primo ordine nelle rotazioni della ennupla. Dalle (α) e (β) seguono poi le

$$\gamma_{hi,kj} = \gamma_{kj,hi},$$

le quali anzi nel caso di $n = 3$ assorbono tutte le (β).

Si osservi che, posto

$$2\delta_{ihk} = \gamma_{ihk} - \gamma_{ikh}, \tag{4}$$

si possono reciprocamente esprimere le γ_{ihk} per le δ_{ihk}, poichè, tenuto conto anche delle (3), si hanno le

$$\gamma_{ihk} = \delta_{ihk} + \delta_{hki} + \delta_{khi}. \tag{4'}$$

Alle rotazioni della ennupla ortogonale considerata si sostituiscono così le curvature geodetiche rappresentate dalle δ_{iik} raddoppiate e le anormalità rappresentate dalle δ_{ihk} quando gli indici i, h, k siano fra loro distinti. Per questa sostituzione le (β) assumono la forma

$$\frac{\partial \delta_{hik}}{\partial s_g} + \frac{\partial \delta_{hgi}}{\partial s_k} + \frac{\partial \delta_{hkg}}{\partial s_i} = 2\Sigma_j(\delta_{hij}\,\delta_{jgk} + \delta_{hgj}\,\delta_{jki} + \delta_{hkj}\,\delta_{jig}). \tag{B}$$

1. Dimostreremo ora che si perviene al sistema (B) derivando il sistema (A), eliminando dal sistema così ottenuto le derivate seconde delle funzioni incognite $\lambda_{h/r}$ e tenendo conto del sistema primitivo.

Se a questo si dà la forma equivalente

$$\frac{\partial \lambda_{h/r}}{\partial x_s} - \frac{\partial \lambda_{h/s}}{\partial x_r} = 2\Sigma_{ij}\,\delta_{hij}\,\lambda_{i/r}\,\lambda_{j/s}, \tag{A_1}$$

si riconosce che gli si può sostituire il sistema

$$2\frac{\partial \lambda_{h/r}}{\partial x_s} = \Sigma_{ij}\,\beta_{hij}\,\mu_{ij/rs} + \Sigma_{ij}\,\gamma_{hij}\,\delta_{ij/rs}, \tag{A_2}$$

ponendo

$$\mu_{ij/rs} = \lambda_{i/r}\,\lambda_{j/s} + \lambda_{i/s}\,\lambda_{j/r}$$
$$\delta_{ij/rs} = \lambda_{i/r}\,\lambda_{j/s} - \lambda_{i/s}\,\lambda_{j/r},$$

e rappresentando con

$$\beta_{hij} = \beta_{hji} \tag{5}$$

$\frac{n^2(n+1)}{2}$ indeterminate.

Posto

$$\alpha_{igl} = \beta_{igl} + \gamma_{igl}\,, \tag{6}$$

se, derivate le (A_2), si eliminano le derivate seconde delle $\lambda_{h|r}$, si giunge ad un sistema di equazioni, il quale può essere sostituito col seguente

$$\left.\begin{aligned} 2\left(\frac{\partial\alpha_{hfk}}{\partial s_g} - \frac{\partial\alpha_{hfg}}{\partial s_k}\right) &= \Sigma_{ij}\,\gamma_{hij}\,\Sigma_{rst}\left(\frac{\partial\delta_{ij|rs}}{\partial x_t} - \frac{\partial\delta_{ij|rt}}{\partial x_s}\right)\lambda_f^{(r)}\,\lambda_g^{(s)}\,\lambda_k^{(t)} \\ &+ \Sigma_{ij}\,\beta_{hij}\,\Sigma_{rst}\left(\frac{\partial\mu_{ij|rs}}{\partial x_t} - \frac{\partial\mu_{ij|rt}}{\partial x_s}\right)\lambda_f^{(r)}\,\lambda_g^{(s)}\,\lambda_k^{(t)}\,. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Posto poi ancora

$$\vartheta_{ij|rst} = \lambda_{i|r}\,\Sigma_{lg}\,\gamma_{jlg}\,\delta_{lg|st}$$
$$\nu_{ij|rst} = \Sigma_{lg}\,\alpha_{igl}\,\lambda_{g|r}\,\delta_{jl|st},$$

eliminando per mezzo delle (A_2) le derivate prime delle $\lambda_{h|r}$ si ottengono le

$$\frac{\partial\mu_{ij|rs}}{\partial x_t} - \frac{\partial\mu_{ij|rt}}{\partial x_s} = \vartheta_{ij|rst} + \vartheta_{ji|rst} + \nu_{ij|rst} + \nu_{ji|rst}$$
$$\frac{\partial\delta_{ij|rs}}{\partial x_t} - \frac{\partial\delta_{ij|rt}}{\partial x_s} = \vartheta_{ij|rst} - \vartheta_{ji|rst} + \nu_{ij|rst} - \nu_{ji|rst}\,,$$

per le quali dalle (7) si passa finalmente alle

$$\frac{\partial\alpha_{hfk}}{\partial s_g} - \frac{\partial\alpha_{hfg}}{\partial s_k} = 2\sum_i \alpha_{hfi}\,\delta_{igk} + \sum_i (\alpha_{hig}\,\alpha_{ifk} - \alpha_{hik}\,\alpha_{ifg})\,. \tag{8}$$

Se tra queste equazioni, a cui siamo giunti operando sulle (A_2), invece che sulle (A_1), eliminiamo le indeterminate ausiliarie β_{hij}, otteniamo il sistema di equazioni, a cui saremmo pervenuti operando direttamente sulle (A_1) stesse. Ora dalle (4) e (6) (ponendo mente anche alle (3) e (5)) seguono le

$$\alpha_{ihk} - \alpha_{ikh} = 2\,\delta_{ihk}$$
$$\alpha_{ihk} + \alpha_{ikh} = 2\,\beta_{ihk}\,;$$

le quali ci dicono che per eliminare tra le (8) le β_{ihk} conviene combinarle fra loro in modo che nelle equazioni risultanti appaiano soltanto le differenze $\alpha_{ihk} - \alpha_{ikh}$; e partendo da questa osservazione e avendo presenti soltanto i primi membri delle (7) si giunge subito alle (B).

Notiamo che queste sono in numero di $\frac{n^2(n-1)(n-2)}{2.3}$, poichè i

loro primi membri cambiano semplicemente di segno scambiando fra loro due degli indici i, k, g.

2. Se le rotazioni γ_{hik} sono costanti, le (B) non contengono le funzioni incognite e rappresentano quindi delle condizioni necessarie perchè esistano delle V_n, in cui si possa tracciare una ennupla di congruenze ortogonali, per le quali le rotazioni abbiano valori costanti dati.

Applicando un noto teorema del sig. Riquier [1] si può dimostrare che le dette condizioni sono anche sufficienti; poichè, nel caso delle rotazioni costanti, l'essere soddisfatte le condizioni (B) importa che il sistema (A_1) è *passivo*; e si dimostra poi facilmente che esso è anche *ortonomo*. Perciò basta attribuire a ciascuna variabile una sola quota, la quale per le variabili indipendenti deve assumersi eguale ad 1 e per le funzioni $\lambda_{h/p}$ si assumerà eguale a p. Imaginando risoluta ogni equazione (A_1) rispetto a $\frac{\partial \lambda_{hjr}}{\partial x_s}$ nella ipotesi che sia $s > r$, mentre la quota del primo membro risulta eguale ad $s+1$, nel secondo membro incontriamo soltanto le quote r, s ed $r+1$ tutte minori di $s+1$.

3. Se in una V_n definita intrinsecamente mediante una forma fondamentale φ si considera una ennupla ortogonale di congruenze di sistemi coordinati covarianti $\lambda_{h/r}$, i sistemi covarianti delle congruenze di ogni altra ennupla ortogonale si ottengono ponendo

$$\mu_{h/r} = \Sigma_k c_{hk} \lambda_{k/r},$$

con c_{hk} rappresentando i coefficienti della sostituzione generale ortogonale di ordine n.

Come risulta dalle (2), per queste posizioni gli invarianti $\gamma_{hi,kj}$ definiti dalle (1) vengono sostituiti da altri, $\gamma'_{hi,kj}$, legati ad essi dalle relazioni

$$\gamma'_{hi,kj} = \sum_{h'i'k'j'} c_{hh'} c_{kk'} c_{ii'} c_{jj'} \gamma_{h'i',k'j'}.$$

Posto poi

$$\gamma_{h'k'} = \sum_{i'} \gamma_{h'i',k'i'} \quad , \quad \gamma'_{hk} = \sum_{i} \gamma'_{hi,ki},$$

dalle precedenti seguono le

$$\gamma'_{hk} = \Sigma_{h'k'} \gamma_{h'k'} c_{hh'} c_{kk'}.$$

E se si ricorda [2] che per ogni V_n le congruenze principali sono caratterizzate dalle condizioni

$$\gamma_{hk} = 0 \text{ (per } h \neq k),$$

[1] *Les systèmes d'équations aux dérivées partielles.* Paris, Gauthier-Villars, 1910, paragrafo 115.

[2] Cfr. Ricci, *Direzioni ed invarianti principali in una varietà qualunque.* Atti del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti, tomo LXIII, parte 2ª.

e che, soddisfatte queste, le γ_{hk} rappresentano gli invarianti principali di V_n, si riconosce che le ennuple principali di una V_n si ottengono riducendo, mediante sostituzioni ortogonali, a forma canonica la quadrica di coefficienti γ_{hk}.

Da ciò e da quanto è stato esposto nei paragrafi precedenti, poichè per le (1) le $\gamma_{hi,kj}$ e quindi le γ_{hk} risultano costanti, quando lo sono le rotazioni, segue che:

Per ogni V_n dotata di ennuple ortogonali A a rotazioni costanti:

1°) Gli invarianti principali sono costanti.

2°) Le linee delle congruenze principali hanno inclinazioni costanti su quelle delle ennuple A; e sono esse stesse a rotazioni costanti.

Geologia — *Sull'opportunità di un completo istituto Vesuviano.* Nota del Socio Carlo De Stefani.

Penso non sia disdicevole alla principale istituzione scientifica d'Italia l'intrattenersi sopra un argomento che interessa non soltanto la scienza ma direi pure la reputazione del nostro paese; intendo dell'Osservatorio Vesuviano.

È il Vesuvio, fra tutti i vulcani del mondo, quello la cui storia è meglio nota e quello sul quale si ha il più straordinario numero di pubblicazioni. Per quanto modestamente grandioso, esso è un vulcano di gabinetto; è oggi fra tutti i vulcani il più comodamente accessibile. Attiguo ad una capitalissima città sede d'ogni buono studio, è agevole ad avvicinarsi ed a percorrersi e trovasi in sostanza nel bel centro della civiltà europea.

La sua attività, con tutte le forme che variamente possono alternare in una regione vulcanica, non cessa mai.

Se un vulcano, sto per dire così comodo, si trovasse al Giappone, nell'America settentrionale od in qualsiasi degli altri Stati d'Europa, non metto dubbio che avrebbe per compagnia un Osservatorio fornito di quanto la scienza oggi esige per compiere gli studî relativi ad un vulcano; e se un sentimento nobile, per quanto poco giustificabile di fronte alla scienza, non lo vietasse, potremmo ben accettare la proposta di un completo e grandioso istituto internazionale fornito di tutti i mezzi atti allo scopo. Pure, se non vogliamo ingerenze turbatrici di estranei, ci converrà far qualche cosa più di quello che facciamo oggi.

Vero è che gli ostacoli finanziarî si oppongono all'immediata e completa soddisfazione dei desideri e spesso anche dei bisogni più urgenti e più giusti; pur son di parere che, determinata per tempo l'idea, questa possa, sotto gli auspicî dell'Accademia, meno tardivamente passare al concreto.

Molto opportunamente i Reali di Napoli fondarono l'Osservatorio, e fu per que' tempi un notevole progresso scientifico; opportunamente lo conservò lo Stato italiano: ma scarsamente furono accordate le dotazioni che reclamavano i direttori dell'Osservatorio ed ultimo l'indimenticabile mio discepolo Vittorio Matteucci che dovette consumare gran parte della sua attività nella ricerca de' fondi necessarî.

La sola comunicazione diretta e la più profonda che noi abbiamo con la materia meno superficiale del nostro pianeta è quella dei vulcani. La conoscenza più perfetta dei medesimi è perciò connessa coi più alti problemi della Fisica terrestre e della Geologia.

Certo è indispensabile il diario dei fenomeni esteriori che il vulcano presenta e che è tanto multiforme, pur nel Vesuvio, sebbene questo sia, relativamente, fra i vulcani a caratteri meno saltuari e meno variabili: è necessario tenere a giorno la cronistoria del vulcano da tanto tempo così bene avviata, ed applicando alla medesima i perfezionamenti tecnici via via ottenuti dalle varie scienze che concorrono al suo studio, si potrà accrescere di continuo la conoscenza dei relativi fenomeni endogeni ed esogeni. Pur è forza convenire che la determinazione dei fatti esteriori più non ci basta. Fino a poco fa la cognizione dei fenomeni vulcanici era rimasta quasi al punto ove l'aveva lasciata Posidonio. Ma oggi l'Astronomia, la Meccanica celeste, la Geodesia, la Fisica, la Sismologia, la Geografia stessa, hanno aumentato d'assai; anzi addirittura hanno posto nuove fondamenta positive al nostro sapere sullo stato interno della terra. A questo sapere ancor poco ha contribuito lo studio dei vulcani, studio che pur può essere l'*experimentum crucis* di parecchie delle cognizioni finora acquisite. Per questo dico che lo studio dei vulcani è molto complesso; che da cotale studio molto attende la scienza della terra e diciamo la geologia; che noi italiani meglio degli altri, siamo in condizione e in dovere di farlo; che un uomo solo non sarebbe in grado di provvedere ad esso; che è necessario perciò un completo e complesso istituto.

Mi si concederà che lo studio del Vesuvio o di qualsiasi altro vulcano sia uno studio di Geologia. Ma la Geologia è scienza complessa, e tale che solo progredisce per il progredire di tutte le scienze affini e sorelle. Perciò sono ben lungi dal dirvi che un solo geologo preposto all'Osservatorio vesuviano possa rispondere alle esigenze moderne. Tutt'al più un geologo, come un qualsiasi altro dei cultori delle scienze vicine, fornito però di vasto comprendimento, potrebbe essere preposto alla direzione di un completo osservatorio. Ma le esigenze, ripeto, sono oggi molteplici e svariate.

Non solo serve lo studio dei fenomeni esteriori quale è stato fatto fin qui e quale si può via via perfezionare: ma ancora occorre lo studio delle rocce eruttate e dei minerali. Anche per questa partita della Mineralogia e della Litologia il Vesuvio è stato fatto oggetto di una serie di studî veramente

innumerevoli e classici più di qualsiasi altro vulcano del mondo; ma il lavoro del mineralogista si richiede ancora continuo ed incessante.

Per la massa dei preziosi lavori già fatti e per l'opportunità degli studî odierni non sembrami però che l'opera del mineralogista debba perimere e primeggiare sull'opera di tutte le altre scienze come parmi ritenga il nostro emimente collega Giorgio Spezia. Il chimico, e tale per vero dire dovrebbe essere anche il mineralogista, ha più da fare; non solo debbono essere perfezionate e corrette alcune analisi secondo i più moderni precisi metodi di ricerca, cosa che potrebbe esser fatta da chiunque anche lontano e non diretto veggente del Vesuvio; ma è utile l'opera del chimico continua e diretta sul posto, per l'osservazione dei gas alternanti e variabili, per quella dei minerali labili, per l'indagine sui modi di origine, ecc. ecc. Con lo studio, temporaneamente di moda, della radioattività, della cui osservazione non conosciamo ancora tutte le conseguenze, il chimico entra nel campo del fisico-chimico e del fisico.

Il campo del fisico è oggi sterminato. Già conosciamo in proposito, pel Vesuvio, alcuni studî veramente classici; ma essi, per quanto ammirabili, non sono che una piccolissima caparra di quanto il Vesuvio può dare. Il laboratorio dei nostri fisici è una preparazione; il vulcano sarà la applicazione. Temperature e tensioni dei varî gas dovrebbero essere soggette ad osservazione non saltuaria, insieme, possibilmente, coi fenomeni di dissociazione e di ricomposizione. Lo stesso dicasi delle temperature delle lave insieme con lo stato naturale loro ad ogni eruzione e ad ogni tempo, stato naturale ancora soggetto a tante incertezze; e così delle reazioni fisiche e chimiche reciproche delle materie gassose, liquide e solide. E in fatto di sismicità, con opportuni strumenti scrupolosamente comparabili, applicabili a diverse parti del vulcano, senza bisogno di creare o di aspettare sismi, che si manifestano là a volontà ad ogni istante, si potranno finalmente studiare tante leggi di propagazione e di emergenza dei medesimi a traverso rocce e punti diversi. Così si potranno osservare le variazioni, certo saltuarie, della gravità, i cui rapporti e le cui cause tangibili si potranno molte volte sorprendere. Così sarà del magnetismo terrestre; così dell'elettricità atmosferica e delle correnti elettriche terrestri; così degl'incerti per quanto discutibili e tanto discussi problemi dei rapporti fra le eruzioni e le vicende cosmiche, atmosferiche, talassografiche. Così, come dicevo, dei nuovi e svariatissimi problemi della radioattività e dell'influenza dell'energia radioattiva sulla storia terrestre, la cui chiave sta forse più nello studio di un vulcano che in altra cosa; così dello studio sull'organismo delle eruzioni; così di tante altre cose. E con dire tante altre cose intendasi tutto ciò che ho tralasciato e tutto ciò di nuovo e di imprevedibile che noi ignoriamo completamente, che costituisce il patrimonio delle scienze future, e che un uomo, od una sola visione di genio fanno scaturire dall'ignoto.

Fra le innumerevoli, talune pregevolissime ed utili, pubblicazioni fatte in occasione delle ultime eruzioni vesuviane, una di quelle che sebben brevissima più mi interessò e mi parve più nuova si fu quella del Siemens, *Considerazioni fisico-meccaniche sull'attività del Vesuvio nel maggio 1878.*

Dopo l'enumerazione che ho fatto non vorrei mi credeste disposto a concludere che un fisico od un geofisico debba essere unico preposto all'Osservatorio attuale.

Non troppe volte, sia detto *absque ira et studio*, ho veduto un fisico comprendere gli interessi della Geologia. Un fisico od un geofisico il quale dirigesse l'Osservatorio del Vesuvio con la sola idea di fare osservazioni di sorveglianza ad una collezione di sismometri, di gravità, di elettricità, di magnetismo, di meteorologia, e magari di radioattività come si potrebbero fare in un osservatorio geofisico qualunque, dovrebbe scegliere questo qualunque altro osservatorio. Il Melloni, valentissimo fisico, quanto altri mai, fu il primo direttore dell'Osservatorio vesuviano che solennemente aprì il 5 ottobre 1845; ma dell'opera sua sul Vesuvio e sui vulcani null'altro è rimasto che una lettera ad Arago scritta insieme col Piria *Sulle fumarole, solfatare*, ecc. (1840), brevi *Considerazioni intorno a certi fenomeni di direzione che si manifestano nei vulcani a doppio recinto* (1845) e due note, postume se non erro, *Sulla polarità magnetica delle lave e rocce affini* (1854) e *Sopra la calamitazione delle lave in virtù del calore* (1856). Troppo poco o nulla rimarrebbe di altro valentissimo fisico, per quanto anche topo di laboratorio, che operasse come lui.

Perciò, ripeto, dovrebbe fondarsi un Istituto completo fornito di tutti i mezzi finanziarî necessarî. Fra direttore e insieme amministratore, pareggiato ad un professore ordinario di Università, e collaboratori da pareggiare a professori straordinari o in parte ad aiuti, dovrebbero essere un geologo, un mineralogista, un chimico ed uno o più fisici con relativi assistenti per le osservazioni giornaliere, ed inservienti.

Dovrebbero col tempo aggiungersi borse di studio per italiani e per stranieri. Così la scienza dei vulcani potrebbe più rapidamente perfezionarsi con grande vantaggio della conoscenza del nostro pianeta, la quale solo può completarsi col concorso degli scienziati d'ogni ramo.

Chimica. — *Sopra alcune analogie fra derivati dell'ossigeno e dell'azoto.* Nota del Corrispondente A. Angeli.

Le ricerche che ho eseguite in questi ultimi anni sopra i prodotti di ossidazione dell'idrossilammina, mi hanno condotto a rilevare alcune nuove analogie che si riscontrano nel comportamento di questa sostanza rispetto a quello dell'idrazina e dell'acqua ossigenata, ed in questa breve comunicazione cercherò di porre in evidenza e di ordinare alcuni dei fatti oramai meglio conosciuti, riservandomi in seguito, per mezzo di opportune ricerche, di trovare nuovi argomenti che possano parlare in favore o contro di queste analogie.

Rappresentando queste sostanze per mezzo delle solite formule (1):

$$\begin{array}{ccc} OH & OH & NH_2 \\ | & | & | \\ OH & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

si vede che esse derivano dalla diretta unione fra di loro del gruppo ossidrilico e del gruppo amminico

$$-(OH) \qquad -NH_2$$

che già per conto loro presentano diverse rassomiglianze di comportamento (2).

Tutte e tre sono state ottenute allo stato puro, ed hanno i seguenti punti di fusione:

Acqua ossigenata	p. fus.	1°. 4
Idrossilammina	»	33°.
Idrazina	»	— 2°.

Tutte possono dare sali, dove Me rappresenta un metallo bivalente:

$$\begin{array}{l} O \\ | \\ O \end{array} \!\!> Me \qquad \begin{array}{l} O \\ | \\ NH \end{array} \!\!> Me \qquad \begin{array}{l} NH \\ | \\ NH \end{array} \!\!> Me$$

(1) Senza volere con questo escludere le altre

$$\begin{array}{ccc} O & O & NH \\ \| & \| & \| \\ OH_2 & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

che potrebbero spiegare ugualmente bene alcune delle reazioni che queste sostanze presentano.

(2) Veggesi anche W. Tschellinzeff, Berliner Berichte (1904), pag. 2081.

Se ne conoscono i derivati dietilici:

$O.C_2H_5$		
|	p. ebollizione 65°	densità 0,827
$O.C_2H_5$		
$O.C_2H_5$		
|		
$NH.C_2H_5$	» 83°	» 0,829
$NH.C_2H_5$		
|		
$NH.C_2H_5$	» 84°	» —

e forniscono anche i derivati dibenzoilici, che però non sono fra di loro comparabili; p. e. a quello che proviene dall'idrossilammina spetta la forma tautomera di acido dibenzidrossammico.

Acqua ossigenata, idrossilammina ed idrazina vengono tutte decomposte per azione del nero di platino.

Come è noto da lungo tempo, l'acqua ossigenata e l'idrossilammina cedono facilmente un atomo di ossigeno in modo da determinare processi di ossidazione:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$
$$NH_3O = NH_3 + O$$

Sono troppo noti i processi di ossidazione determinati dall'acqua ossigenata, e perciò mi limiterò ad accennare che l'idrossilammina può ossidare l'idrato ferroso a ferrico, l'acido solforoso a solforico, il sesquiossido di vanadio a tetrossido ecc. Ossida pure le aldeidi negli acidi corrispondenti (passando per le ossime e successivamente per i nitrili):

$$R.COH + NH_3O = R.COOH + NH_3.$$

Come ho già detto, queste ossidazioni sono dovute alla perdita di un atomo di ossigeno, e perciò sono limitate all'acqua ossigenata e all'idrossilammina. Nelle opportune condizioni, per azione degli ossidanti, possono anche perdere il loro idrogeno:

$$O_2H_2 = O_2 + H_2$$
$$NOH_3 = NO + H_3$$
$$N_2H_4 = N_2 + H_4$$

Nel caso dell'acqua ossigenata la reazione, nel modo più semplice. si può effettuare per mezzo dell'ossido di argento; come ha dimostrato A. v. Baeyer e contrariamente a quanto ammettevano altri chimici, essa procede secondo l'eguaglianza [1]:

$$H_2O_2 + Ag_2O = O_2 + H_2O + Ag_2$$

[1] Berliner Berichte 34 (1901), 749.

Sull'ossidazione dell'idrazina, come si sa, vennero anche fondati dei metodi analitici per determinare alcuni metalli, per mezzo del volume di azoto che si sviluppa:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O .$$

Anche l'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno in modo da dare origine a biossido di azoto; ma in questo caso la reazione non procede quantitativa come nei precedenti, perchè contemporaneamente si sviluppa azoto e protossido di azoto in quantità variabili a seconda degli ossidanti che si impiegano (1), ed anche dalla concentrazione in cui si opera (2).

Di maggiore interesse sono i prodotti che possono fornire queste sostanze, quando si limiti l'ossidazione in modo che ciascheduna perda solamente due atomi d'idrogeno:

$$(O_2)H_2 = O_2 + H_2$$
$$(NOH)\ H_2 = NOH + H_2$$
$$(N_2H_2)H_2 = N_2H_2 + H_2$$

Per l'acqua ossigenata, che contiene due soli atomi d'idrogeno, evidentemente si cade nel caso prima considerato; si stabilisce un doppio legame fra i due atomi di ossigeno che si sviluppa allo stato gassoso.

Nel caso dell'idrossilammina invece si deve pervenire al termine

$$NOH$$

identico a quello che io ho già chiamato nitrossile e che si può anche considerare come l'anidride della biossiammoniaca

$$NH(OH)_2$$

Per ossidazione diretta, come si è visto, si perviene nella maggior parte dei casi ad un miscuglio di azoto, protossido di azoto e biossido, e vedremo poi per quale ragione; ma giovandosi di un artifizio si può raggiungere egualmente lo scopo, come a suo tempo io ho già avuto occasione di dimostrare. Infatti, facendo reagire sull'idrossilammina, nelle opportune condizioni, alcuni derivati di acidi minerali, o contenenti il residuo di un acido minerale, p. e. l'acido nitrico, si perviene ad un prodotto che per maggiore semplicità rappresenteremo con lo schema:

$$(NO_2).NH.(OH)$$

il quale però non è stabile che sotto forma di sali; in questo caso funziona

(1) Borliner Berichte 33 (1900), 30 (Knorre e Arndt).
(2) S. E. Sheppard, Proceedings Chem. Soc., 22, pag. 64.

da acido bibasico e si comporta secondo la formula tautomera (1):

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix}$$

Sono appunto questi sali che hanno grande tendenza a scindersi in nitrito e nel nitrossile secondo l'eguaglianza:

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix} = NO_2H + NOH$$

Il nitrossile è instabilissimo, e perciò finora non è stato possibile di isolarlo; tuttavia ne venne studiato il comportamento e le svariate reazioni che può subire; tali reazioni procedono nella maggior parte dei casi in modo quantitativo, ed alcune hanno già ricevuto importanti applicazioni nella pratica.

Trasforma p. e. le aldeidi negli acidi idrossammici:

$$R.COH + NOH = R.C(NOH).OH$$

si polimerizza per dare acido iponitroso e successivamente protossido di azoto:

$$\begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

e decompone l'idrossilammina, anche in soluzione acquosa e diluita, con sviluppo di azoto:

$$NH_2.OH + NOH = N_2 + 2H_2O$$

Ciò spiega come sottoponendo l'idrossilammina all'azione dei soliti ossidanti si abbia un miscuglio di prodotti che variano col mezzo di ossidazione impiegato: una parte dell'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno, ed allora si ha biossido di azoto; può venir ossidata a nitrossile e questo si polimerizza per dare protossido di azoto; ovvero il nitrossile rea-

(1) Come a suo tempo ho dimostrato (Memorie Lincei, 1905, pag. 83) il biossido di azoto dimolecolare corrisponde all'anidride di questo acido:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$$

ed ho pure posto in rilievo che il biossido di azoto, sebbene gli spetti la formula semplice, in tutte le reazioni prende parte nella forma bimolecolare. Ciò sta in accordo con un fatto di ordine fisico, scoperto recentemente da K. Adwentowsky (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (1909), pag. 742, il quale ha trovato che il biossido di azoto a bassa temperatura ed elevata pressione è polimerizzato.

gisce con l'idrossilammina ancora presente ed allora si ha sviluppo di azoto. Con acido cromico, a seconda delle concentrazioni, si può avere di preferenza biossido ovvero protossido di azoto; invece con l'acido vanadico prevale lo sviluppo di azoto.

Questo fatto dimostra che la reazione che viene riportata da alcuni trattati (1):

$$2NH_3O + O = N_2 + 3H_2O$$

si deve considerare come la somma delle altre due:

$$NH_3O + O = NOH + H_2O$$
$$NH_3O + NOH = N_2 + 2H_2O$$

Le precedenti trasformazioni si ripetono, per così dire, quando si considerino le idrossilammine sostituite, le quali per ossidazione forniscono, come è noto, i nitrosoderivati:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ R.NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} O \\ \| \\ R.N \end{matrix} + H_2O$$

i quali si possono considerare come eteri del nitrossile

$$R.NO \qquad H.NO$$

e con cui presentano anche molte reazioni che sono comuni.

Ed ora guidati da queste analogie, passiamo a considerare i prodotti di ossidazione dell'idrazina: come si è detto, essa fornisce azoto, ed in certe condizioni anche acido azotidrico.

Il termine che si dovebbe formare in una prima fase, la diimmide

$$\begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

e che corrisponderebbe al nitrossile, ancora non è stato possibile di isolarla perchè molto instabile, ovvero perchè ancora non si è riusciti a trovare le necessarie condizioni di esperienza. Thiele (2) ha trovato che l'acido azodicarbonico

$$\begin{matrix} N.CO\,OH \\ \| \\ N.CO\,OH \end{matrix}$$

da lui scoperto, perdendo due molecole di anidride carbònica, non dà origine

(1) Veggasi p. e. W. Ostwald, Grundlinien d. An. Chemie 2ª ediz., pag. 358.
(2) Liebig's Annalen 271, pag. 130.

alla diimmide, come sarebbe da aspettarsi:

$$\begin{matrix} N.COOH \\ \| \\ N.COOH \end{matrix} = 2CO_2 + \begin{matrix} NH \\ \| \\ NH \end{matrix}$$

perchè questa subito si decompone in idrazina ed azoto:

$$2N_2H_2 = N_2H_4 + N_2 .$$

Ma io ho trovato recentemente che effettuando la decomposizione dello stesso acido per mezzo di una soluzione di acido solforico diluito assieme ai prodotti di scissione riscontrati da Thiele nel caso da lui studiato, si forma anche *acido azotidrico*

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH$$

Questi fatti, a mio modo di vedere, non si possono spiegare che ammettendo che l'ossidazione dell'idrazina proceda in modo analogo a quella della idrossilammina prima studiata:

$$\begin{matrix} H_2N.OH \\ H_2N.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> O + H_2O$$

Nel caso dell'idrazina, la diimmide formatasi in una prima fase si polimerizzerà per dare il tetrazoidruro

$$H_2N.N = N.NH_2$$

da cui derivano i tetrazoni di E. Fischer che si preparano ossidando le idrazine secondarie:

$$\begin{matrix} R_2N.NH_2 \\ R_2N.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_2N.N \\ \| \\ R_2N.N \end{matrix}$$

Il polimero a sua volta darà origine ad acido azotidrico:

$$\begin{matrix} H_2N.NH_2 \\ H_2N.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN:NH \\ HN:NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH + NH_3$$

È noto che l'idrazina fornisce acido azotidrico anche per azione dell'acqua ossigenata (1).

(1) Browne, Berliner Berichte 38 (1905), pag. 1825.

Ovvero il polimero si scinderà in azoto ed idrazina

$$\begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} = N_2H_4 + N_2$$

nello stesso modo che i tetrazoni possono perdere la metà del loro azoto che si sviluppa ello stato libero.

Ciò trova un'analogia nel fatto che dal prodotto di azione dei sali di diazobenzolo sull'idrazina, si può avere acido azotidrico ovvero il suo etere, la diazobenzolimmide (1):

$$NH_3 + C_6H_5N_3 \longleftarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow HN_3 + C_6H_5.NH_2 .$$

Anche in questo caso le reazioni si possono seguire meglio quando si studino le idrazine sostituite; così è noto che gli idrazocomposti danno gli azoderivati:

$$\begin{matrix} R.NH \\ | \\ R.NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} R.N \\ \| \\ R.N \end{matrix} + H_2O$$

non solo, ma ancora lo scorso anno io ho dimostrato che la stessa fenilidrazina si può ossidare nel modo seguìto per il caso dall'idrossilammina (2).

Facendo infatti agire gli alcali sulla benzolsolfonfenilidrazina in presenza di aldeide benzoica, si ottiene la benzoilfenilidrazina e ciò non si può spiegare che ammettendo che la reazione proceda secondo lo schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5.SO_2.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} = \begin{matrix} NH \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + C_6H_5.SO_2H$$

e che la fenildiimide si addizioni all'aldeide:

$$C_6H_5.N:NH + C_6H_5.COH = C_6H_5\cdot NH.NH.CO.C_6H_5 .$$

Infine accennerò ad un altro gruppo di reazioni che del pari stabiliscono una analogia di comportamento fra le tre sostanze in parola.

Come ha dimostrato A. von Baeyer nel corso delle sue classiche ricerche (3), i chetoni per azione dell'acido di Caro forniscono in alcuni casi

(1) Berliner Berichte 26 (1893), pag. 1263.
(2) Questi Rendiconti (1909), vol. 18, 1° semestre, pag. 322.
(3) Berliner Berichte 32 (1899), 3625.

dei perossidi; in altri invece danno lattoni che il Baeyer ammette derivino da un perossido formatosi in una prima fase:

$$\begin{array}{l} -C:O_2 \\ \quad | \\ -CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -CO \\ \quad >O \\ -CH_2 \end{array}$$

in questo caso, come si vede, *l'ossigeno si stacca dall'ossigeno* ed il Baeyer paragona giustamente questa trasformazione alla trasposizione di Beckmann che presentano le ossime:

$$\begin{array}{l} -C:NOH \\ \quad | \\ -CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} -CO \\ \quad >NH \\ -CH_2 \end{array}$$

in cui *l'ossigeno si stacca dall'azoto.*

I composti dell'idrazina non vennero ancora studiati in questa direzione; ma fra i derivati dell'idrazina è noto che i fenilidrazoni perdono facilmente ammoniaca per dare indoli (sintesi di E. Fischer), che alcune tiosemicarbazidi, perdendo del pari ammoniaca, molto probabilmente in seguito ad una trasposizione analoga a quella di Beckmann, forniscono benzotiazoli (1), e che i derivati dell'idrazobenzolo hanno grande tendenza a trasformarsi in derivati della semidina:

$$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2 .$$

In questi casi quindi *l'azoto si stacca dall'azoto.*

Matematica. — *Sopra le funzioni permutabili.* Nota di Enrico Bompiani, presentata dal Corrispondente A. Di Legge.

Il problema di trovare tutte le funzioni permutabili con una data è stato ricondotto, dal prof. Volterra (2) all'altro di risolvere l'equazione integrale

$$(A') \qquad \Psi(x,y) = \theta(u) - \int_u^v d\zeta \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} [\Psi(\zeta-u,\xi)\, g_{12}(\xi,\zeta+u) - \Psi(\xi,\zeta+u)\, g_{21}(\zeta-u,\xi)]\, d\xi$$

ove

$$u = \frac{y-x}{2}, \quad v = \frac{y+x}{2} \qquad (0 \leq x \leq y \leq a)$$

e $\theta(u)$ è una funzione arbitraria che si annulla per $u = 0$.

(1) A. Hugershoff, Berliner Berichte 36 (1903), pag. 3134.

(2) Volterra, *Sopra le funzioni permutabili.* Rend. Acc. dei Lincei, § 2, aprile 1910.

Pur avendo data la soluzione completa di essa il prof. Volterra non accenna affatto al modo di giungervi; credo quindi non senza interesse mostrare come ciò possa farsi.

Osservo che $\Psi(x, x) = 0$; ci si può quindi proporre la ricerca di

$$\lim_{y=x} \frac{\Psi(x, y)}{y - x} \quad (^1).$$

Poiche $\theta(0) = 0$ si può scrivere

$$\frac{\Psi(x, y)}{y - x} = \frac{\theta(u) - \theta(0)}{2u} -$$

$$- \tfrac{1}{2} \int_u^v \frac{d\zeta}{u} \left\{ \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} [\Psi(\zeta - u, \xi)\, g_{12}(\xi, \zeta + u) - \Psi(\xi, \zeta + u)\, g_{21}(\zeta - u, \xi)]\, d\xi - \right.$$

$$\left. - \int_{\zeta}^{\zeta} [\Psi(\zeta, \xi)\, g_{12}(\xi, \zeta) - \Psi(\xi, \zeta)\, g_{21}(\zeta, \xi)] \right\} d\xi ;$$

quindi:

$$\lim_{y=x} \frac{\Psi(x, y)}{y - x} = \tfrac{1}{2} \{\theta'(u)\}_{u=0} -$$

$$- \tfrac{1}{2} \int_0^x d\zeta \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} [\Psi(\zeta - u, \xi)\, g_{12}(\xi, \zeta + u) - \right.$$

$$\left. - \Psi(\xi, \zeta + u)\, g_{21}(\zeta - u, \xi)]\, d\xi \right\}_{u=0} .$$

La derivazione indicata dell'ultimo integrale (²) dà:

$$\Psi(\zeta - u, \xi + u)\, g_{12}(\zeta + u, \zeta + u) - \Psi(\zeta + u, \zeta + u)\, g_{21}(\zeta - u, \zeta + u) +$$

$$+ \Psi(\zeta - u, \zeta - u)\, g_{12}(\zeta - u, \zeta + u) - \Psi(\zeta - u, \zeta + u)\, g_{21}(\zeta - u, \zeta - u) -$$

$$- \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} \frac{\partial}{\partial u} [\Psi(\zeta - u, \xi)\, g_{12}(\xi, \zeta + u) - \Psi(\xi, \zeta + u)\, g_{21}(\zeta - u, \xi)]\, d\xi .$$

Per $u = 0$ risulta tutto $= 0$.

Se poniamo

$$\frac{d\theta(u)}{d(2u)} = \psi(u)$$

si ha

$$\lim_{y=x} \frac{\Psi(x, y)}{y - x} = \psi(0) = \text{costante} \quad (^3)$$

e

$$\theta(u) = \int_0^{2u} \psi(\eta)\, d\eta .$$

(¹) Il prof. Volterra fa ciò servendosi della soluzione già trovata.

(²) Intendiamo naturalmente che la Ψ e le g siano tali da rendere legittime le operazioni indicate.

(³) Loc. cit., § 3, n. 8.

Avuta così la forma di θ, basta, per trovare il risultato procedere per approssimazioni successive. Posto intanto

$$\Psi(x, y) = \theta(u) = \int_0^{y-x} \psi(\eta)\, d\eta$$

e sostituendo nella (A') si ha

$$\Psi(x, y) = \int_0^{2u} \psi(\eta)\, d\eta - \int_u^v d\zeta \left\{ \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} d\xi \left[\int_0^{\xi-\zeta+u} \psi(\eta)\, d\eta \cdot g_{12}(\xi, \zeta+u) - \int_0^{\zeta+u-\xi} \psi(\eta)\, d\eta \cdot g_{21}(\zeta-u, \xi) \right] \right\}.$$

Invertendo l'ordine nelle ultime due integrazioni si ha:

$$\Psi(x, y) = \int_0^{2u} \psi(\eta)\, d\eta - \int_u^v d\zeta \left\{ \int_0^{2u} \psi(\eta) \left[\int_{\eta+\zeta-u}^{\zeta+u} g_{12}(\xi, \zeta+u)\, d\xi - \int_{\zeta-u}^{-\eta+\zeta+u} g_{21}(\zeta-u, \xi)\, d\xi \right] d\eta \right\}$$

$$= \int_0^{2u} \psi(\eta) \left\{ 1 + \int_u^v d\zeta \left[\int_{\zeta-u}^{-\eta+\zeta+u} g_{21}(\zeta-u, \xi)\, d\xi - \int_{\eta+\zeta-u}^{\zeta+u} g_{12}(\xi, \zeta+u)\, d\xi \right] \right\} d\eta .$$

Nelle ultime due integrazioni cambiamo la variabile d'integrazione: nella prima in luogo di ξ prendiamo $\zeta+u-\xi$, e nella seconda $\zeta-u+\xi$; con ciò si ottiene

$$\Psi(x, y) = \int_0^{2u} \psi(\eta) \left[\Psi_1 + \Psi_2 \right] d\eta ,$$

ove $\Psi_1 = 1$ e

$$\Psi_2(\eta \,|\, x, y) = \int_u^v d\zeta \int_\eta^{2u} \{ g_{21}(\zeta-u, \zeta+u-\xi) - g_{12}(\xi+\zeta-u, \zeta+u) \}\, d\xi .$$

L'epressione ottenuta di $\Psi(x, y)$ rappresenta una seconda approssimazione: se ne otterrà una ulteriore sostituendo quest'espressione nella (A') e operando c. s.; il nuovo termine di $\Psi(x, y)$ ci sarà dato da

$$- \int_u^v d\zeta \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} d\xi \left[\int_0^{\xi-\zeta+u} \psi(\eta)\, \Psi_2(\eta \,|\, \zeta-u, \xi)\, d\eta \cdot g_{12}(\xi, \zeta+u) - \int_0^{\zeta+u-\xi} \psi(\eta)\, \Psi_2(\eta \,|\, \xi, \zeta+u)\, d\eta \cdot g_{21}(\zeta-u, \xi) \right].$$

Con l'inversione e le sostituzioni prima indicate si riconosce che esso può scriversi

$$\int_0^{2u} \psi(\eta)\, d\eta \int_u^v d\zeta \int_\eta^{2u} [\Psi_2(\eta\,|\,\zeta+u-\xi\,,\,\zeta+u)\, g_{21}(\zeta-u\,,\,\zeta+u-\xi) - \\ - \Psi_2(\eta\,|\,\zeta-u\,,\,\xi+\zeta-u)\, g_{12}(\xi+\zeta-u\,,\,\zeta+u)]\, d\xi\,.$$

Posto quindi

$$\Psi_3(\eta\,|\,x\,,\,y) = \int_u^v d\zeta \int_\eta^{2u} [\Psi_2(\eta\,|\,\zeta+u-\xi\,,\,\zeta+u)\, g_{21}(\zeta-u\,,\,\zeta+u-\xi) - \\ - \Psi_2(\eta\,|\,\zeta-u\,,\,\xi+\zeta-u)\, g_{12}(\xi+\zeta-u\,,\,\zeta+u)]\, d\xi\,,$$

si ha il nuovo valore approssimato di Ψ,

$$\Psi(x\,,\,y) = \int_0^{2u} \psi(\eta)\,.\,\sum_1^3 \Psi_h(\eta\,|\,x\,,\,y)\,.\,d\eta\,.$$

Così procedendo, l'operazione

$$-\int_u^v d\zeta \int_{\zeta-u}^{\zeta+u} d\xi \Big[\int_0^{\xi-\zeta+u} \psi(\eta)\, \Psi_{n-1}(\eta\,|\,\zeta-u\,,\,\xi)\, d\eta\,.\, g_{12}(\xi\,,\,\zeta+u) - \\ - \int_0^{\zeta+u-\xi} \psi(\eta)\, \Psi_{n-1}(\eta\,|\,\xi\,,\,\zeta+u)\, d\eta\,.\, g_{21}(\zeta-u\,,\,\xi) \Big]$$

applicata al termine Ψ_{n-1} che caratterizza la $(n-1)$-esima approssimazione, dà origine al termine

$$\int_0^{2u} \Psi(\eta)\, d\eta\,.\, \int_u^v d\zeta \int_\eta^{2u} [\Psi_{n-1}(\eta\,|\,\zeta+u-\xi\,,\,\zeta+u)\, g_{21}(\zeta-u\,,\,\zeta+u-\xi) - \\ - \Psi_{n-1}(\eta\,|\,\zeta-u\,,\,\xi+\zeta-u)\, g_{12}(\xi+\zeta-u\,,\,\zeta+u)]\, d\xi\,.$$

Si passa dunque dal valore di $\Psi(x\,,\,y)$ ottenuto con la $(n-1)$-esima approssimazione a quello dato dalla n-esima mutando la somma

$$\sum_1^{n-1} \Psi_h(\eta\,|\,x\,,\,y) \quad \text{in} \quad \sum_1^n \Psi_h(\eta\,|\,x\,,\,y)$$

ove

$$\Psi_n(\eta\,|\,x\,,\,y) = \int_u^v d\zeta \int_\eta^{2u} [\Psi_{n-1}(\eta\,|\,\zeta+u-\xi\,,\,\zeta+u)\, g_{21}(\zeta-u\,,\,\zeta+u-\xi) - \\ - \Psi_{n-1}(\eta\,|\,\zeta-u\,,\,\xi+\zeta-u)\, g_{12}(\xi+\zeta-u\,,\,\zeta+u)\, d\xi\,.$$

Che la serie

$$\sum_1^\infty \Psi_h(\eta\,|\,x\,,\,y)\,,$$

i cui termini sono ottenuti con l'operazione ricorrente ora indicata, converga; e che

$$\Psi(x\,,\,y) = \int_0^{2u} \psi(\eta) \sum_1^\infty \Psi_n(\eta\,|\,x\,,\,y)\, d\eta$$

soddisfaccia effettivamente alla (A'), ha già mostrato il prof. Volterra.

Matematica. — *Della convergenza uniforme ordinaria.* Nota del prof. Carlo Alberto Dell'Agnola, presentata dal Corrispondente Ricci.

La presente Nota ha per oggetto di stabilire una condizione necessaria e sufficiente affinchè una successione di funzioni continue convergente in un intervallo (a, b) sia, in un punto x di (a, b), uniformemente convergente, e dimostrare la seguente proprietà: « I punti singolari rispetto alla convergenza uniforme ordinaria costituiscono un insieme di prima categoria ».

1. Sia

$$f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x), \ldots \tag{1}$$

una successione di funzioni reali della variabile reale x, convergente nell'intervallo (a, b): $f(x)$ la funzione limite.

Def.ne — Si dirà che nel punto x di (a, b) la successione presenta il carattere della convergenza uniforme ordinaria, o, più brevemente, che *la successione converge uniformemente nel punto* x allorquando, assegnato ad arbitrio il numero reale e positivo σ, esiste un intorno $(x - \varepsilon, x + \varepsilon)$ del punto x nei punti ξ del quale si ha

$$|f_n(\xi) - f(\xi)| < \sigma$$

da un certo valore dell'indice n in poi. I punti di (a, b) che non presentano questo carattere si diranno *singolari rispetto alla convergenza uniforme ordinaria.*

Si dimostra facilmente il

Teorema 1°. — « Se una successione

$$f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x), \ldots$$

« di funzioni reali della variabile reale x è uniformemente convergente in « ogni punto x dell'intervallo (a, b), essa converge uniformemente in (a, b) ».

Fissato un σ reale e positivo, il minimo valore di n a partire dal quale è verificata la disuguaglianza

$$|f_n(x) - f(x)| < \sigma,$$

è funzione completamente determinata di x. Esiste, per ipotesi, un intorno

del punto x in cui essa assume un valore massimo e perciò essa gode della stessa proprietà nell'intervallo (a, b) (1).

Se le funzioni (1) sono *continue* e la successione converge uniformemente nel punto x, possiamo asserire che la funzione limite $f(x)$ è continua in questo punto (2). Ciò posto, dimostreremo il

Teorema 2°. — « Affinchè una successione

$$f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x), \ldots$$

« di funzioni continue convergente nell'intervallo (a, b), sia nel punto x « di (a, b) uniformemente convergente, è necessario e basta che nel punto « stesso si abbia $\Omega(x) = 0$ » (3).

Sia la successione uniformemente convergente nel punto x. Assegnato σ, esiste in questa ipotesi un intorno $(x - \varepsilon_1, x + \varepsilon_1)$ di x nei punti ξ del quale si ha

$$|f_n(\xi) - f(\xi)| < \frac{\sigma}{4} \tag{2}$$

da un certo valore m dell'indice n in poi.

Per la continuità di $f(x)$ nel punto x esiste un intorno $(x - \varepsilon_2, x + \varepsilon_2)$ in ogni punto ξ del quale

$$|f(\xi) - f(x)| < \frac{\sigma}{4}. \tag{3}$$

Indicando con ε il minore dei due numeri ε_1 ed ε_2, nell'intorno $(x - \varepsilon, x + \varepsilon)$ valgono ad un tempo le (2) e (3) e quindi la

$$|f_n(\xi) - f(x)| < \frac{\sigma}{2},$$

che si può scrivere anche così

$$f(x) - \frac{\sigma}{2} < f_n(\xi) < f(x) + \frac{\sigma}{2},$$

(1) C. A. Dell'Agnola. *Sopra alcune proposizioni fondamentali dell'Analisi.* Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, serie II, vol. XL, 1907, pag. 369; pp. 372-373.

(2) C. Arzelà, *Sulle serie di funzioni.* Memorie della R. Accademia delle Scienze di Bologna, parte prima, 1899, pp. 14-17.

(3) La funzione $\Omega(x)$ è definita nella mia Nota: *Sulle funzioni egualmente continue.* Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 1910 (in corso di stampa). Fra le proprietà di questa funzione ricordo qui le seguenti; « L'annullarsi di $\Omega(x)$ nel punto x è condizione necessaria e sufficiente affinchè le funzioni $f_n(x)$, $(n = 1, 2, \ldots \infty)$, siano in questo punto egualmente continue. L'annullarsi identicamente di $\Omega(x)$ nell'intervallo (a, b), è condizione necessaria e sufficiente per l'eguale continuità della successione in (a, b) ».

valevole per $n \geq m$. Segue tosto da questa successivamente

$$\Omega_n(x\,,\,\varepsilon) < \sigma$$
$$\Omega(x\,,\,\varepsilon) \leq \sigma$$
$$\Omega(x) \leq \sigma\,.$$

Quest'ultima essendo valida per quanto piccolo sia σ, si può concludere che $\Omega(x) = 0$.

Reciprocamente: si supponga $\Omega(x) = 0$ nel punto x di $(a\,,\,b)$.

Fissato arbitrariamente il numero reale e positivo σ, si ha per la convergenza della successione

$$|f_n(x) - f(x)| < \frac{\sigma}{3} \tag{4}$$

da un certo valore m dell'indice n in poi.

Poichè $\Omega(x) = 0$, le funzioni

$$f_1(x)\,,\,f_2(x)\,,\,\ldots\,,\,f_n(x)\,,\,\ldots$$

sono egualmente continue nel punto x e quindi esiste un intorno c_x del punto x nei punti ξ del quale

$$|f_n(x) - f_n(\xi)| < \frac{\sigma}{3}\,,\quad (n = 1\,,\,2\,,\,3\,,\,\ldots\,,\,\ldots\,\infty)\,. \tag{5}$$

Infine avendosi $\lim\limits_{n=\infty} \{f_n(x) - f_n(\xi)\} = f(x) - f(\xi)$, assieme alla (5) sussiste la

$$|f(\xi) - f(x)| \leq \frac{\sigma}{3}\,.$$

Da questa e dalle (4) e (5) segue

$$|f_n(\xi) - f(\xi)| < \sigma$$

valevole in ogni punto ξ di c_x e per $n \geq m$.

Dai teoremi precedenti scende il

Corollario 1°. — « Affinchè una successione di funzioni continue

$$f_1(x)\,,\,f_2(x)\,,\,\ldots\,,\,f_n(x)\,,\,\ldots$$

« convergente nell'intervallo $(a\,,\,b)$ converga ivi uniformemente, è necessario « e basta che si abbia identicamente in $(a\,,\,b)$ $\Omega(x) = 0$ » (1).

Sempre nelle stesse ipotesi si ha dal teorema 2° il

Corollario 2°. — « Se x è un punto singolare rispetto alla con- « vergenza uniforme ordinaria si ha $\Omega(x) > 0$. E reciprocamente ».

(1) Cfr. Arzelà, loc. cit., pp. 43 e seg.

2. In un'altra Nota [1] ho dimostrato la proprietà seguente:

« Se una successione di funzioni continue è convergente in un inter-
« vallo (a, b), in ogni tratto (α, β) di (a, b) esistono punti in cui la suc-
« cessione converge uniformemente ».

Pel teorema 2° del § precedente possiamo enunciare questa proprietà come segue:

« L'insieme degli zeri della funzione $\Omega(x)$ è *denso* in tutto l'in-
« tervallo ».

Ciò posto, possiamo dimostrare il

Teorema « Se

$$f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x), \ldots$$

« è una successione di funzioni continue convergente nell'intervallo (a, b),
« i punti singolari rispetto alla convergenza uniforme ordinaria costituiscono
« un insieme di prima categoria ».

Indichiamo con G questo insieme. Appartengono a G i punti di (a, b) in cui $\Omega(x) > 0$. Poichè $\Omega(x)$ è semi-continua superiormente [2], l'insieme dei punti di (a, b) nei quali $\Omega(x) \geq \alpha$, essendo α un numero positivo, è chiuso [3]. Esso *non può essere denso* in alcun intervallo (α, β) di (a, b), perchè altrimenti dovrebbe contenere tutti i punti di (α, β) e ciò sarebbe in contraddizione col teorema precedente. Ciò posto, sia

$$\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n, \ldots$$

una successione di numeri reali, positivi e decrescenti avente per limite zero: G_n l'insieme dei punti di (a, b) nei quali $\Omega(x) \geq \sigma_n$, $(n = 1, 2, \ldots, \infty)$. G_n, qualunque sia n, è un insieme non denso in (a, b). Si riconosce facilmente che ogni punto di G appartiene ad uno degli insiemi

$$G_1, G_2, \ldots, G_n, \ldots$$

e reciprocamente che ogni punto di G_n, qualunque sia n, appartiene a G. Si conclude che G è un insieme di prima categoria.

Osservazione 1ª. — È chiaro che i punti di discontinuità della funzione limite appartengono a G. Pel teorema di Baire [4] essi formano alla loro volta un insieme di prima categoria.

Osservazione 2ª. — Supponiamo che oltre alle funzioni

$$f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x), \ldots$$

[1] *Sulla funzione limite di una successione di funzioni continue.* Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Sc. e Lett., serie II, vol. XLI, 1908, pp. 683-684.

[2] C. A. Dell'Agnola, *Sulle funzioni egualmente continue*, loc. cit.

[3] R. Baire, *Leçons sur les fonction discontinues*, Paris, Gauthier-Villars, 1905, pag. 73.

[4] R. Baire, loc. cit., 1905.

sia continua nell'intervallo (a, b) anche la funzione limite $f(x)$. Si sa che esiste in questa ipotesi nell'intervallo (a, b) la convergenza uniforme a tratti (teorema di Arzelà), ma, in generale, non ha luogo la convergenza uniforme ordinaria: ciò è dovuto precisamente alla presenza nell'intervallo di punti singolari rispetto a questa specie di convergenza, i quali, pel teorema dimostrato, formano un insieme di prima categoria.

Meccanica — *La flessione del supporto dei pendoli nelle determinazioni di gravità relativa.* Nota I di Giorgio Abetti e Corrado Cappello, presentata dal Socio E. Millosevich.

Chi ha seguito le determinazioni di gravità relativa eseguite coi pendoli Sterneck, avrà certamente notato, che diversi sono i metodi in uso per determinare la correzione da applicarsi alle durate di oscillazione dei pendoli, per ridurle a quelle che si avrebbero se i pendoli oscillassero su di un supporto assolutamente rigido.

La tendenza di abbandonare la mensola a muro quale fu ideata dallo Sterneck (mensola che, quando il muro sia sufficientemente stabile, offre buone garanzie di solidità), si spiega col fatto, che non sempre è possibile trovare dei muri così solidi da potervi attaccare con sicurezza il supporto dei pendoli, e che in ogni modo riesce difficile accertarsi che in tutte le stazioni i muri sieno di uguale solidità. I piccolissimi movimenti di natura accidentale o periodica delle pareti, sono stati chiaramente messi in evidenza coi sensibili sismografi che ora si posseggono e si capisce subito, che se la parete non è abbastanza spessa e sotto il livello del suolo, bastano i movimenti dell'aria e le differenze di temperatura giornaliere per produrre delle perturbazioni nel moto dei pendoli. Un altro inconveniente, intrinseco al metodo della mensola a muro, sta nel fatto che in tal caso il pendolo non oscilla in un ambiente d'aria omogeneo ed il muro colla temperatura ed umidità che gli sono proprie, e generalmente diverse da quelle dell'ambiente (1), può influenzare il moto del pendolo.

Il supporto indipendente dal muro e che si colloca allo stesso modo nelle diverse stazioni è costruito generalmente in maniera tale, che ad esso si possono sospendere due o più pendoli. Di tale tipo è l'apparecchio Sterneck-Stückrath, dell'Ufficio centrale di Meteorologia, cortesemente prestato dal Direttore prof. Luigi Palazzo, all'Istituto di Fisica terrestre di Napoli, e col quale il prof. Ciro Chistoni ha in animo di far eseguire una campagna gravimetrica a Napoli, sul Vesuvio e nelle regioni circumvesuviane. Il sup-

(1) A. Alessio, *Esperienze comparative sopra alcuni apparati gravimetrici* ecc. Pubblicazione provvisoria del R. Istituto Idrografico, pag. 111. Genova, 1909.

porto è costituito da un tronco di cono di grossa lamiera di rame portante nella parte superiore un anello di metallo fuso, su cui sono poggiati i tre piedi dell'apparecchio pendolare, che si chiama anche « quadripendolo » perchè quattro sono i pendoli che si possono contemporaneamente sospendervi; questi sono protetti da una campana di bronzo munita di fori, chiusi da lastre, per la visione degli specchietti dei pendoli e del termometro. Il bordo inferiore del cono di rame si fissa e si ingessa al suolo. Il poter sospendere ad un tempo quattro pendoli, porta ad un notevole risparmio di tempo delle osservazioni, e alla possibilità di determinare la flessione del supporto col metodo dei due pendoli oscillanti simultaneamente sullo stesso supporto. Questo metodo, gia usato da G. Lorenzoni e da C. von Orff nelle loro classiche misure di gravità assoluta, consiste nell'uso di un pendolo filare, il cui punto di sospensione è fissato all'estremità superiore del supporto, di modo che il pendolo filare è costretto di partecipare al movimento che il supporto assume a causa del moto del pendolo principale (il pendolo di reversione di Repsold nel caso delle misure citate) che si fa oscillare per le determinazioni di gravità. Il rapporto della amplitudine del pendolo filare a quella del pendolo principale, dà una misura diretta dell'aumentare della durata di oscillazione di questo a causa della oscillazione simultanea del supporto. Nella forma di supporto dei pendoli Sterneck a cui sopra è accennato e che fu ideata da M. Haid [1], il pendolo filare può essere convenientemente sostituito da uno dei pendoli Sterneck, che viene chiamato pendolo *mosso* in contrapposto all'altro, che si chiama pendolo *motore*. Questo, che è sospeso ad un asse parallelo a quello del pendolo mosso, incomincia il suo movimento per l'azione della gravità nell'istante in cui viene abbandonato a sè stesso in una determinata elongazione dell'ordine di grandezza di quelle che si usano per le determinazioni effettive di gravità; in questo istante medesimo il pendolo mosso partendo dalla sua posizione verticale di equilibrio si mette in moto per effetto del movimento comunicato al suo asse di sospensione dal movimento oscillatorio del primo pendolo attraverso il supporto.

Formole per il calcolo della correzione σ da applicarsi alle durate di oscillazione osservate per ridurle a quelle che si avrebbero se il supporto fosse perfettamente rigido, furono date, per questo caso speciale di due pendoli uguali, da parecchi geodeti, come per esempio dello stesso Haid, da R. Schumann, E. Borrass, Ph. Furtwängler; formole più o meno rigorose a seconda delle quantità trascurate nel calcolo.

M. Haid [2] partendo dall'equazione del secondo ordine data da v. Orff per il moto del pendolo filare ed introducendovi le opportune modificazioni pel caso di un pendolo rigido, di lunghezza uguale a quella del pendolo

[1] Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1896. Band 16, pag. 193.
[2] Astronomische Nachrichten. Bd. 143, pag 147. Kiel, 1897.

motore, e pel quale si può trascurare l'influenza della resistenza dell'aria, giunge per integrazione alla seguente espressione di λ_1, cioè dell'allungamento del pendolo motore in seguito all'oscillazione simultanea del supporto:

$$\lambda_1 = \frac{2(\alpha_2' + \alpha_1')}{\frac{\alpha_2 + \alpha_1}{2}} \frac{s_1}{t_2 - t_1} \frac{l_1}{\pi}$$

dove i simboli s_1 ed l_1 indicano rispettivamente in secondi ed in metri, la durata di oscillazione e la lunghezza del pendolo motore, mentre α_1 ed α_2, α_1' ed α_2' indicano rispettivamente le amplitudini del pendolo motore e del pendolo mosso ai tempi t_1 e t_2.

Differenziando la nota relazione

$$s_1 = \pi \sqrt{\frac{l_1}{g}}$$

rispetto ad l_1 e ad s_1 prese come variabili, mentre g, per un determinato luogo si ritiene costante, si ha:

$$ds_1 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{l_1 g}}\, dl_1 ,$$

poichè per i pendoli Sterneck è approssimativamente:

$$\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{l_1 g}} = 0{,}998$$

ne segue, che con buona approssimazione si può ritenere $\lambda_1 = \sigma_1$ correzione della durata di oscillazione del pendolo motore per ridurla a supporto rigido. R. Schumann, E Borrass, Ph. Furtwängler (1) partono da due equazioni differenziali del secondo ordine del tipo generale:

$$(1) \qquad \begin{cases} l_1 \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{d^2 x_1}{dt^2} + k_1 l_1 \frac{d\varphi}{dt} + k_1 \frac{dx_1}{dt} + g\varphi = 0 \\ l_2 \frac{d^2\psi}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} + k_2 l_2 \frac{d\psi}{dt} + k_2 \frac{dx_2}{dt} + g\psi = 0 \end{cases}$$

dove φ e ψ rappresentano rispettivamente gli angoli compresi fra le posi-

(1) R. Schumann, *Ueber die Verwendung zweier Pendel auf gemeinsamer Unterlage zur Bestimmung der Mitschwingung.* Zeitschrift für Mathematik und Physik. Bd. 44, pag. 102. Leipzig, 1899; E. Borrass, *Bestimmung der Intensität der Schwerkraft...* Veröffentlichung des Kgl. Preuss. Geod. Institutes. Neue Folge, n. 9, pag. 87 e l'altra n. 23 a pag. 23. Berlin, 1902-05; Ph. Furtwängler, Sitzungsberichte der physik-mathem. Klasse der Berliner Akademie der Wissenschaften vom 27. Februar 1902, pag. 250.

zioni dei pendoli motore e mosso (di lunghezza l_1 ed l_2) al tempo t e le loro singole posizioni di equilibrio; x_1 ed x_2 rappresentano i movimenti dei coltelli e k_1, k_2 sono delle costanti dipendenti dall'attrito dei coltelli e dalla resistenza dell'aria.

Lo Schumann trascura i termini $k_1 \frac{dx_1}{dt}$ e $k_2 \frac{dx_2}{dt}$ e suppone

$$x_1(t) = x_2(t) = \lambda_1 \varphi + \lambda_2 \psi \tag{2}$$

dove λ_1 e λ_2 sono gli allungamenti che vengono a subire rispettivamente i due pendoli per effetto dell'oscillare simultaneo del supporto giacchè è chiaro che, come il pendolo motore influisce sul mosso, così avviene, ed in misura crescente fino ad un massimo, pel pendolo mosso rispetto al motore. Per giustificare questa supposizione basta integrare le equazioni differenziali del secondo ordine che rappresentano il moto del supporto e quello del pendolo, si trova allora per x_1 l'espressione (1):

$$x_1 = \frac{Mg\,h}{\varepsilon\, l_1} \varphi \quad \text{e} \quad \lambda_1 = \frac{Mg\,h}{\varepsilon\, l_1}$$

essendo M la massa del pendolo, h la distanza del centro di gravità dall'asse di rotazione del pendolo ed ε un coefficiente di elasticità; è quindi

$$x_1 = \text{costante} \cdot \varphi$$

essendo la costante proprio l'allungamento λ_1, che il pendolo subisce in causa del moto simultaneo del supporto. Poichè inoltre il supporto comune che sostiene i coltelli dei due pendoli è rigido, supponendo che i due coltelli abbiano molto prossimamente lo stesso movimento e gli impulsi prodotti dai pendoli sul supporto vengano a sovrapporsi si potrà scrivere la (2). Lo Schumann integrando le (1) arriva ad una semplice espressione di λ_1, che vale per il principio del movimento e che è della forma di quella dello Haid colla quale coincide per la durata di alcuni minuti dal principio della oscillazione del pendolo motore:

$$\lambda_1 = \frac{2 l_1}{t} \frac{s_1}{\pi} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \tag{3}$$

dove α_1 ed α_2 sono rispettivamente le amplitudini del pendolo motore e del pendolo mosso al tempo t.

Il Borrass ed il Furtwängler arrivano invece alla seguente formola più approssimata che vale anche per t abbastanza grande:

$$\sigma_1 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{1}{2} (s_1 - s_2) \operatorname{cosec} \frac{\pi t}{s_1 s_2} \sqrt{\frac{(s_1 - s_2)^2}{4} + \sigma_1 \sigma_2} \tag{4}$$

dove σ_2 analogamente a σ_1 rappresenta la correzione da applicarsi alla du-

(1) F. R. Helmert, *Beiträge zur Theorie des Reversionspendels*, Veröff. des Preuss. Geodät. Inst., 1898, pag. 70.

rata di oscillazione del pendolo mosso per ridurla a supporto rigido. Sviluppando secondo le potenze crescenti del tempo ed arrestando lo sviluppo al primo termine, ciò che si può fare se $s_1 - s_2$ è piccolo, si ha:

$$\sigma_1 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{s_1 s_2}{\pi t} \tag{5}$$

ed anche supponendo $s_1 = s_2 = s$:

$$\sigma_1 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{s^2}{\pi t} . \tag{5'}$$

La (3) si trasforma facilmente nella (5') quando si noti che dalla equazione:

$$s_1^2 = \frac{\pi^2 \mathrm{L}}{g}$$

dove è

$$\mathrm{L} = l_1 + \lambda_1$$

e dalla:

$$s^2 = \frac{\pi^2 l_1}{g} \tag{6}$$

dove s è la durata di oscillazione corretta, cioè:

$$s = s_1 - \sigma_1$$

si ha:

$$s_1^2 = \frac{\pi^2 l_1}{g} + \frac{\pi^2 \lambda_1}{g} = (s_1 - \sigma_1)^2 + \frac{\pi^2 \lambda_1}{g}$$

e trascurando σ_1^2, che è una quantità piccolissima, si ha:

$$2 s_1 \sigma_1 = \frac{\pi^2 \lambda_1}{g}$$

da cui:

$$\lambda_1 = \frac{2g\, s_1\, \sigma_1}{\pi^2} ,$$

sostituendo questo valore nella (3) e ponendo per l_1 il suo valore dato dalla (6) si ha come si voleva la (5').

Quindi, se la differenza $s_2 - s_1$ non è troppo grande, cioè nel caso pratico anche se questo arriva fino a 200 o 300 unità della 7ª cifra decimale, per un valore della flessione del supporto uguale a 70 od 80 unità della 7ª cifra decimale e per valori di t non superiori a 35 o 40 minuti dallo inizio del moto, si potrà far sempre uso della (5); ma anche se tale diffe-

renza, per i pendoli che si usano, fosse maggiore, si potrà sempre ridursi ad adoperare la (5) ponendo all'uopo sulla lente di uno dei due pendoli, un piccolo peso, in modo da portare la differenza delle due durate di oscillazione s_1 ed s_2 entro i limiti di applicabilità della (5). Già fu dimostrato sperimentalmente da A. Alessio [1] che la (4) non corrisponde al fenomeno fisico osservato, quindi sarà inutile usarla nella speranza di accrescere la precisione dei risultati. D'altra parte gli esperimenti di Haid, Schumann, Borrass ed Alessio, fatti aumentando a bella posta la flessione del supporto, col porre questo in condizioni più o meno instabili o cambiandolo addirittura, e paragonando fra di loro i risultati della osservazione diretta delle durate di oscillazione, coi risultati dati dalle formole qui riportate, provano, che nelle misure differenziali, per valori della flessione del supporto non troppo grandi, sarà sempre sufficiente l'uso della (5), accordando se è necessario, i due pendoli tra di loro. Naturalmente sarà anche bene che la flessione del supporto varii il minimo possibile da un luogo all'altro, ora, a parte le condizioni del suolo, che possono essere ben diverse e che l'osservatore non può modificare, ci pare che la disposizione di Haid sia quella che offre i migliori risultati e garanzie. Egli nelle sue misure [2] poneva il supporto dei pendoli su un piano di marmo alto pochi centimetri (7 cm.) che veniva ingessato sul suolo, ed ottenne così una flessione del supporto che portava in media ad una correzione nella durata di oscillazione dei pendoli di circa 10 o 12 unità della 7ª cifra decimale e che variava molto poco da stazione a stazione.

Con questo metodo, e proscrivendo l'uso di supporti come quelli costruiti dal meccanico Stückrath in cui i pendoli posano su mensoline che aggettano da una colonna centrale e che, come si capisce *a priori*, debbono inflettersi sotto il peso del pendolo, e scegliendo invece piatti di sostegno per i pendoli, analoghi a quello usato dall'Haid o a quello costruito nell'Istituto Idrografico [3], si dovrebbero rendere per quanto è possibile minime le cause di errore nel determinare questa correzione. Ad ogni modo sarebbe sempre consigliabile di fare nella stazione di base delle misure di controllo, od usando il metodo proposto da Alessio della determinazione diretta dei coefficienti di flessione o coll'osservare direttamente lo spostamento del supporto del pendolo.

Sui metodi che si possono adoperare per questo scopo si dirà in una Nota seguente.

[1] l. c., pag. 87.

[2] M. Haid, *Bestimmung der Intensität der Schwerkraft...* in Karlsruhe, Strassburg ecc. Centralbureau der internationalen Erdmessung. Veröff. Neue Folge n. 10. Berlin, 1904; ed anche: Astronomische Nachrichten, vol. 146, pag. 333.

[3] A. Alessio, l. c., tavola II.

Fisica. — *Per lo studio delle cause del fenomeno delle sesse.* Nota di Emilio Oddone, presentata dal Socio E. Millosevich.

Le registrazioni limnografiche mostrano concordemente che il moto di una sessa è sinusoidale e che il sollevamento y_1 è funzione periodica del tempo esprimibile colla

$$y_1 = y_{1,m} \sin(pt + \varphi). \tag{1}$$

Il fatto che per ore ed ore, talvolta per varî giorni, gli $y_{,m}$ si ripetono identicamente, senza quasi accenno a diminuzione (1), dice di per sè che la causa incognita che produce le sesse non può essere un semplice impulso una volta tanto alle acque del lago. Se ciò fosse, le acque raggiungerebbero improvvisamente un massimo d'ampiezza ed i successivi $y_{1,m}$ verrebbero in seguito a zero, attraverso ad un certo numero di oscillazioni decrescenti. È dunque probabile che le sollecitazioni siano varie e periodiche, forse anche esse sinusoidali, nel qual caso la teoria matematica di una sessa non dipenderà soltanto dall'equazione differenziale:

$$y'' + n^2 y = o \tag{2}$$

ma da quella più generale:

$$y'' + 2\varepsilon y' + n^2 y + \sigma Y'' = 0. \tag{2 bis}$$

Il termine $n^2 y$ è legato al periodo proprio T del lago, dalla $n = \frac{2\pi}{T}$.

Il termine $2\varepsilon y'$ riguarda lo smorzamento delle onde; il termine $\sigma Y''$ si riferisce alle accelerazioni delle sollecitazioni, che sono causa delle sesse.

Tutte le teorie relative alle sesse, siano quelle a lontana approssimazione del Merian, di lord Kelvin e del Du Boys; sia quella tanto genialmente elaborata dal Chrystal, hanno il significato fisico di riferirsi al periodo proprio d'oscillazione del lago non smorzato; esse fanno quindi capo alla equazione (2); nessuno si è mai occupato che le sesse potessero fare capo all'equazione (2 *bis*) che tien conto dello smorzamento, e definisce le sesse come il risultato delle ondulazioni proprie del lago, e dî quelle altre che le sesse originano.

Vediamo dove il nuovo ordine di idee può condurre.

(1) Generalmente il lago presenta parecchie onde sovrapposte ed allora pel fenomeno dei battimenti compaiono nei limnogramma delle lunghe teorie di gruppi, nei quali la diminuzione delle ampiezze è solo apparente.

Chiamiamo T il periodo proprio del lago, T_1 il periodo della forza perturbatrice.

Per $T_1 \neq T$ risulteranno oscillazioni forzate, per $T_1 = T$ avremo la risonanza. Nel primo caso il limnografo segnerà la curva complicata dovuta alla sovrapposizione dei due movimenti. Poichè non è probabile che le onde del lago presentino un fortissimo smorzamento, avremo al registratore una curva irregolarmente sfasata.

Ogni oscillazione forzata avrà nei suoi varî punti, eguali differenze di fasi coll'oscillazione propria armonica corrispondente, ampiezza proporzionale, ma periodo diverso.

Nel caso della risonanza l'oscillazione forzata osservata, differirà molto poco da una delle oscillazioni proprie armoniche del sistema, e ciò, ripeto, sia per la differenza di fasi nei diversi punti, sia pel rapporto delle ampiezze, sia pel periodo.

Nelle oscillazioni proprie il periodo dipende dalla configurazione del sistema, nelle oscillazioni forzate il periodo non dipende dalla configurazione del sistema.

La teoria dimostra che nelle oscillazioni forzate il periodo è quello della forza perturbatrice. Le dimostrazioni sono parecchie, noi scegliamo quella del principe di Galitzine, perchè oltre la dimostrazione teorica, egli ne ha dato la verifica sperimentale, valendosi di un vibratore meccanîco messo in azione dal moto ritmico del suolo, a sua volta azionato dalle scosse di un motore di 200 cavalli [1].

Estendiamo ai laghi il suo ragionamento.

Consideriamo una sessa di lago e siano noti gli spostamenti orizzontali y, a destra ed a sinistra di una linea nodale [2].

Indichiamo lo spostamento orizzontale periodico dell'acqua colla

$$y = y_m \sin(pt + \psi). \qquad (1\ bis)$$

Questa formula (1 *bis*) fornisce il valore di y, e differenziata due volte rispetto a t, fornisce y' ed y''. Sostituendo questi valori di y, y', y'', nella (2 *bis*) avremo:

$$Y'' = -\frac{y_m}{\sigma}\left[(n^2 - p^2)\sin(pt + \psi) + 2\varepsilon p \cos(pt + \psi)\right]$$

[1] C. Rendus, 1910, e Memorie dell'Accademia Imperiale di Pietroburgo, ottobre 1909.

[2] Mi è più comodo considerare gli spostamenti orizzontali ai nodi, che non gli spostamenti verticali alle regioni ventrali. È vero che il limnografo registra le ampiezze verticali y_1 coll'ingrandimento dell'apparato, ma la legge d'oscillazione è identica e noi possiamo poi con comodo passare dagli y agli y_1 una volta noti l'ingrandimento, le dimensioni e la configurazione del lago.

oppure:

$$(3) \qquad Y'' = -\frac{y_m}{\sigma}\sqrt{(n^2-p^2)^2+4\varepsilon^2p^2}\sin(pt+\psi+\Delta)$$

dove:

$$tg\,\Delta = \frac{2\varepsilon p}{n^2-p^2}.$$

Integrando la (3) due volte rispetto a t, avremo:

$$(4) \qquad Y = \frac{y_m}{\sigma}\frac{1}{p^2}\sqrt{(n^2-p^2)^2+4\varepsilon^2p^2}\sin(pt+\psi+\Delta)+c_1t+c_2$$

dove Y essendo una funzione periodica, le costanti c_1 e c_2 vanno a zero.

Per comodità, scriviamo col Galitzine

$$(5) \qquad \frac{n}{p} = \frac{T_1}{T} = u$$

ed

$$(6) \qquad h = \frac{\varepsilon}{n}$$

allora la (4) prenderà la forma definitiva:

$$(7) \qquad Y = \frac{y_m}{\sigma}\sqrt{(u^2-1)^2+4h^2u^2}\sin(pt+\psi+\Delta).$$

Essa dice che la causa perturbatrice, in suo moto d'ampiezza Y, segue la stessa legge d'oscillazione, coll'egual periodo T_1 del moto orizzontale dell'acqua presso la zona nodale.

Anche il registratore del limnografo segnerà questo periodo T_1. Ciò dimostrato, osserviamo che il coefficiente del seno della (7) dà l'ampiezza massima Y_m.

Possiamo dunque scrivere:

$$(8) \qquad Y = Y_m\sin(pt+\varphi+\Delta)$$

$$(9) \qquad Y_m = \frac{1}{\sigma}y_m\sqrt{(u^2-1)^2+4h^2u^2}.$$

È una formula importante che, colle semplificazioni che vedremo in seguito, serve a dare in valore assoluto l'ampiezza di moto Y_m di ciò che è causa della sessa in funzione dell'ampiezza massima y_m dell'ondulazione orizzontale delle acque del lago.

Nella (9) oltre la T_1, ed y_m che si ricavano dal registratore direttamente la prima, indirettamente la seconda, entrano le costanti del lago T, h e σ.

Di queste, quali conosciamo?

T, periodo proprio del lago, conviene in moltissimi casi calcolarlo mediante l'equazione canonica differenziale del Christal. Si può anche dedurlo dal limnogramma, quando cessati gli impulsi motorî, si ha la sessa in evidente regolare diminuzione.

Eventualmente T può anche essere dedotto in occasione di momentanee oscillazioni del lago prodotte da frana, da scoppio subacqueo, da rapida variazione barometrica, da terremoto, ecc. In questo caso il registratore fornisce un periodo T′ e se Δ è il decremento logaritmo delle onde (1), dovrà essere:

$$T' = \frac{2\pi}{\sqrt{n^2 - \varepsilon^2}} = \frac{2\pi}{n}\sqrt{1 + \left(\frac{2}{\log e}\right)^2 \frac{1}{4\pi^2}\Delta^2} = T\sqrt{1 + 0{,}53720\,\Delta^2}$$

da cui

$$T = \frac{T'}{\sqrt{1 + 0{,}53720\,\Delta^2}} \tag{10}$$

h, lo si deduce dall'espressione:

$$0{,}73295\,\frac{\Delta}{\sqrt{1 + 0{,}53720\,\Delta^2}}. \tag{11}$$

Questo h è eguale a $\frac{\varepsilon}{n}$, una frazione nella quale entra lo smorzamento ε delle acque del lago per propria vischiosità e per l'attrito esterno dell'acqua contro l'aria, contro il fondo e le rive. Di questo smorzamento ε sappiamo poco; forse è minimo pei bacini profondi e ad alte sponde pulite; forse è maggiore di quanto a prima vista si suole ritenere, pei laghi poco profondi (2).

(1) Questo decremento logaritmico Δ ha l'espressione di $\Delta = \log_{10}\frac{y_k}{y_{k+1}}$, o più esattamente di $\frac{\log_{10}(y_1 + y_2) - \log_{10}(y_{i-1} + y_i)}{i - 2}$.

(2) Su l'influenze dell'attrito interno si possono consultare i lavori di Hough nei *Proceedings of the London Mathem. Soc.*, 1896, t. XXVIII. Egli chiama tempo di *relaxation* il tempo τ dopo il quale il modulo $e^{-\alpha t}$, quantità proporzionale all'ampiezza, diventa $e^{-\alpha t}e^{-1}$,
trova che:

$$\tau = \frac{2\sqrt{2h}^{3/4}}{\mu^{1/2} g^{1/4} m^{1/2}}$$

dove h è la protondità, μ il coefficiente d'attrito, $\frac{2\pi}{m}$ la lunghezza d'onda. La formula dice che lo smorzamento è più lento nei bacini più profondi e di maggior lunghezza d'onda. Un bacino profondo 1 m. nel quale si propaga un'onda della lunghezza di 100 m. ha un tempo di *relaxation* di Ih. 20 m.

Se lo smorzamento fosse così grande da dare un moto aperiodico (ciò potrebbe, ad es., succedere in un lago di lava), allora $h = 1$. Il denominatore n, lo abbiamo già detto, vale $\frac{2\pi}{T}$.

σ, l'ultima delle tre costanti, caratterizza la sensibilità del lago: è quantità che dipende dalle dimensioni e configurazioni del bacino e va calcolata a parte [1]. Ad essa si può conglobare l'ingrandimento strumentale del limnografo.

La formola (9) dice che la condizione di sensibilità massima, nella quale per un dato Y_m si può avere y_m massimo, occorre quando il radicale ha il suo valore minimo, quando cioè

$$u = \sqrt{1 - 2h^2} \tag{12}$$

nel qual caso:

$$Y_m = \frac{1}{\sigma} y_m 2h(1 - h^2). \tag{13}$$

Perchè la (13) valga, occorre che u sia circa eguale ad 1, sia cioè il periodo del lago T in risonanza circa col periodo T_1 della curva motrice.

Nel vibratore meccanico del Galitzine, consistente in un'asta vibrante carica di un peso che oscilla per l'azione ritmica che un motore esercita sul suolo, si vede precisamente che y_m, spostando il peso, passa per un massimo. È quindi cosa relativamente semplice mettere il vibratore all'unisono col periodo degli impulsi esterni e poter così raggiungere la sensibilità massima indicata dalla formola (13).

Nei laghi dobbiamo richiamare l'osservazione molto importante che un sistema oscillante, quando è messo in condizioni di risonanza col periodo della forza perturbatrice, presenta delle registrazioni regolarissime, tutte eguali in ampiezza. Ora le sesse compaiono generalmente come onde sinusoidali regolari [2] e tutte della medesima ampiezza circa. Per l'osservazione fatta ora, sarà dunque il periodo proprio di oscillazione T del lago in generale eguale o prossimo a quello T_1 della curva motrice. È la condizione di sensibilità massima, per la quale la sessa può più facilmente esplicarsi.

Fermiamoci un momento su questa conclusione:

La causa delle sesse difficilmente è casuale: sia che consista nelle onde atmosferiche, sia nelle ondulazioni del suolo, sempre la forza perturbatrice del lago avrà periodi di una certa costanza.

[1] Se si trattasse di una vaschetta uso modello, si può determinare σ, oltre che per via teorica, anche per la via sperimentale ancora suggerita dal prof. Galitzine nelle sue ricerche sui vibratori meccanici (loc. cit.).

[2] Le dicrote, ad esempio, indicano nient'altro che la sovrapposizione di due onde regolari.

Quindi nei periodi delle sesse dei laghi e delle baie, non dovrebbero risultare cifre disordinate, ma cifre che ricordano che esse provengono da periodi di una certa costanza.

Qui viene opportuno di richiamare una mia pubblicazione di qualche anno fa (1), dalla quale era uscito il fatto, che i periodi delle sesse dei laghi e delle baie non sono innumeri, ma si stringono attorno a cifre legate tra loro da relazioni armoniche. Per l'approssimazione con cui ciò avviene, rimando il lettore a quel lavoro, e qui mi accontento di spigolare attorno ai periodi grandi, come quelli che si presentano con maggiore distacco.

Laghi. — Il lago di Ginevra presenta sesse del periodo di 35 m. p., 36 m. p. è il periodo delle sesse del lago di Chiem, 30 quello del lago di Garda, 35,6 del lago Madù in Pomerania, 31,5 del Loch Ness in Scozia, 32 dei laghi di St. Wolfgang e Osensjöen.

Il periodo medio è di circa 33 m. p. e qualcuno, come il lago di Ginevra, il George in Australia, il Balaton, il Costanza e il Waginger-Tachinger, accennano ad un periodo multiplo, in media di circa 66 m. p.

Presentano circa il sottomultiplo di 33 m. p., il lago Chiem (17 m. p.), il Garda (15), il Madu (14,6), il Loch Ness (15,3), l'Osensjöen (18,5); e tra i piccoli laghi il Waginger-Tachinger (17), il lago di Bolsena (15), il Mondsee (15,4), lo Starnberger (15,8), l'Hallstätter (16,4), l'Hokone nel Giappone (15,4), il Thun (15), il Murten (15,5), il Walen (14,5), il Sils, Svizzera (18,4), l'Earn, Scozia (14,5). Il periodo medio è di 16 m. p. Teniamo altresì presente che in taluni di questi piccoli laghi, per es. a Bolsena, si scorgono dei continui battimenti distanziati da 66 m. p.

Il lago Balaton presenta un periodo di 43 m. p., 42 il Nyassa, 44 il Loch Ness, 43 il Garda, 43 il Chiem, 44 il lago dei Quattro Cantoni, 46 il lago di Zurigo, 48 il lago di Costanza. In breve molti laghi hanno comune il periodo medio di circa 44 m. p.

Presentano il sottomultiplo di 44 il lago di Ginevra (20), di Neuchâtel (24), di Zurigo (24), dei Quattro Cantoni (22), il Garda (23), il Madu (20), l'Atter (22), lo Starnberger (25), lo Storsjöen (22), il Randsfjorden (24). Il valore del periodo sottomultiplo medio sarebbe di 23 m. p. circa

Riassumendo, questi laghi, pur conformati così diversamente, hanno sesse i cui periodi si aggirano intorno a numeri appartenenti alle serie sintoniche:

$$16;\ 2\times 16;\ 3\times 16;\ 4\times 16;\ \text{e}\ 22;\ 2\times 22;\ 3\times 22.$$

Le cifre sono anche circa in progressione geometrica colla ragione $1{,}4 = \sqrt{2}$.

(1) Emilio Oddone, *Il problema delle ondulazioni secondarie di mare e delle sesse.* Bollettino della Società Sismologica Italiana, vol. XII, 1908.

Baie. — La stessa serie facilmente noi ritroviamo nelle sesse delle baie. Eccone parecchi esempi: S. Francisco 66 m. p.; Sydney 66; Port Denison 66; port Blair 66; Madras 66; Table Bay 66; Colon 66; Panama 63; Halifax 66; Jarmouth 69; Cagliari 70; Venezia 60; Niiyama 66; Hanasaki 63; Tsuruga 64; Osaka 65; Tokyo 63;....

S. Francisco 41 m. p.; S. Diego 43; Nagasaki 44; Otaru 45; Miyako 45; Yamada 44; Aburatsu 43; Susaki 43; Hakodate 45; Hinoura 43;...

S. Francisco 35 m. p.; S. Diego 35; Port Denison 34; Table Bay 33; Miyala 34; Isthmia 30; Poros 31; S. Peter-Canada 33; Pictou 33; Jarmouth 32; Nagasaki 34; Venezia 31; Pola 30; Nemuro 34; Ryori 33;...

Swensea 20 m. p.; Malta 23; Isthmia 20; S. Peter Canada 22; Pictou 22; Halifax 22; Nagasaki 22; Otaru 24; Aburatsu 22; Tsuruga 23; Hakoda 23; Tokyo 20; ...

Poros 15 m. p.; Isle Grindstone 16; Stretto di Belle Isle 16; Nagasaki 15; Misaki 15; Tonoura 15; Yoshihama 15; Aburatsu 15;...

Tutte queste baie, morfologicamente così diverse tra loro e dai laghi, hanno sesse che ridanno le serie di periodi già scritte, cioè i numeri 66; 44; 33; 23; 16 m. p.

Anche consentendo che, trascinato dal preconcetto, io abbia involontariamente fatto scelta non del tutto imparziale, ed anche ammesso per ovvio che medie siffatte hanno pochissimo significato, tuttavia qualche cosa di ordinato c'è, che secondo il premesso, lascia adito alla supposizione che i periodi registrati dalle sesse, siano i periodi T_1 della causa che mette i laghi e le baie in oscillazione.

Ma noi abbiamo visto che sovente, se non generalmente, è $T_1 = T$, ed allora come avviene e come si spiega questo notevole fatto che laghi e baie diversamente conformate possono aver periodi legati tra loro e colla causa che le sesse produce?

Io credo che ciò possa avvenire pel fatto che l'oscillazione forzata può decomporsi nelle sue componenti armoniche; delle quali assumerà l'azione preponderante quella più prossima al periodo proprio del lago. Basta per la risonanza un sincronismo approssimato, tuttavia anche questo col tempo tende a diventar più intimo, come lo indica la seguente esperienza. Si faccia oscillare di periodo forzato l'acqua contenuta in una vaschetta scavata in un gran blocco di argilla od in un gran mucchio di terra: si vedrà che il fondo e le rive verranno rapidamente intaccate ed il percorso dell'onda modificato fino al sincronismo tra il periodo proprio ed un'armonica del periodo forzato.

Lo stesso potrà succedere in natura. Le onde dei laghi e delle baie quando forzate ad un ritmo che non sia il proprio, possono con leggiere deviazioni ed anche con lavoro di scavo, liberarsi da quel periodo forzato e giungere al sincronismo colla prossima armonica del periodo motore.

Dove si è lontani dal sincronismo tra periodo proprio del lago ed ar-

monica della causa, e dove niuna modificazione del bacino è possibile, le sesse saranno meno appariscenti ed anche non compariranno. Che la risonanza non richieda un sincronismo perfetto, lo si vede alle piccole alterazioni dei periodi quali succedono al variare della sedimentazione, della precipitazione, ecc.

Ritornando alla formola (13) se lo smorzamento non è forte, per la (6) sarà piccolissimo h, e la formola (13) potrà ulteriormente semplificarsi fino a diventare:

(14) $$Y_m = \frac{2}{\sigma} y_m h .$$

L'applicazione di queste formole (9); (13); (14), che legano l'ampiezza di moto della sessa all'ampiezza del moto perturbatore, ha un interesse meteorologico e geodinamico, potendosi con esse decidere quale tra le ipotesi sulla causa delle sesse sia la preferibile.

Chimica. — *Sul comportamento di alcuni derivati della fenilidrossilammina* (1). Nota di Luigi Alessandri, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Come venne recentemente dimostrato (2), il nitrosobenzolo reagisce sul safrolo per dare un prodotto, che è identico a quello che si può preparare dalla fenilidrossilammina ed aldeide biossimetilencinnamica; la sostanza si deve perciò considerare come una N-fenilossima della forma

$$(CH_2O_2)\,C_6H_3 . CH = CH - CH - N . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ O$$

ovvero con maggior probabilità, come ha posto in rilievo il prof. Angeli:

$$(CH_2O_2)\,C_6H_3 . CH = CH - CH = N . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

la quale dà anche ragione dell'intenso colore giallo del prodotto; tale colore è appunto dovuto ai doppî legami presenti nella molecola, e corrisponde alle stesse colorazioni che si osservano nei nitroderivati non saturi:

$$R . CH = CH - N = O$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 1° semestre, pag. 650.

Che la presenza del doppio legame fra carbonio e carbonio sia necessaria alla comparsa del colore, vien provato dal fatto che gli analoghi derivati delle aldeidi benzoica e fenilacetica sono bianchi. Non solo, ma dalle ricerche che finora ho eseguite, risulterebbe che il doppio legame deve essere situato prossimo al residuo aldeidico e nella catena laterale: infatti anche il β-ciclocitrale [1] aldeide non satura, ma che contiene il doppio legame nell'anello idroaromatico, fornisce un composto privo di colore.

Anche la cosiddetta benzoilacetaldeide, che, come si sa, deve venir considerata come un derivato ossimetilenico, si condensa con la fenilidrossilammina per dare una sostanza di color aranciato; il suo comportamento però differisce da quello dei precedenti, soprattutto nella sua stabilità alla luce.

Tutti questi eteri N-fenilici per azione dell'idrossilammina subiscono una specie di idrolisi e dànno nettamente fenilidrossilammina e l'ossima corrispondente all'aldeide da cui si è partiti:

$$\begin{array}{ccccc} R.CH & & NOH & & R.CH=NOH \\ \| & + & & = & \\ C_6H_5.NO & & H_2 & & C_6H_5.NH.OH \end{array}$$

Come fu posto in rilievo nel lavoro citato, gli eteri fenilici delle ossime vengono facilmente alterati dalla luce e bastano pochi minuti di insolazione per avvertire la formazione di nitrosobenzolo e dell'aldeide.

In seguito all'importanza che hanno acquistato queste ricerche, soprattutto per merito dei magnifici studî di G. Ciamician e P. Silber, io ho iniziate alcune esperienze allo scopo di determinare i prodotti che in tal modo si formano.

Per rendere più semplice la reazione io non ho impiegato solventi ed ho operato in tubi in cui avevo fatto il vuoto per evitare l'ossigeno dell'aria, oppure in recipienti aperti.

In tal modo ho potuto constatare che il composto ottenuto dall'aldeide cinnamica, rigenera in parte l'aldeide ed in gran parte perde l'atomo d'ossigeno per fornire la base di Schiff:

$$C_6H_5.CH:CH.CH=\underset{\|}{N}.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CH=N.C_6H_5$$
$$O$$

Contemporaneamente si formano una resina e piccole quantità di altri prodotti, che non ho potuto identificare per la loro scarsità.

In tutti i casi si avverte anche odore di isonitrile.

[1] Il β-ciclocitral che ha servito per queste esperienze, ci venne regalato dalla Casa Haarmann e Reimer di Holzminden; come ha trovato il prof. Angeli, quest'aldeide non reagisce con la biossiammoniaca.

All'aria invece il derivato dell'aldeide benzoica forma del pari aldeide e nitrosobenzolo, ma insieme all'isomera benzanilide:

$$C_6H_5CH=N(\rightarrow O)-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.C_6H_5.$$

Contemporaneamente si formano piccole quantità di azossibenzolo, o-ossiazobenzolo e dibenzanilina.

La benzanilide venne ottenuta anche da G. Ciamician e P. Silber per azione della luce sopra un miscuglio di nitrobenzolo e di benzaldeide (1).

Il processo di riduzione constatato per il derivato cinnamico era da aspettarsi che si verificasse anche nel caso di un composto, che presenta delle analogie di struttura, la nitrosofenilidrossilammina, che però ho impiegata sotto forma di sali, giacchè la sostanza libera, come ha trovato Bamberger (2), subisce una decomposizione molto complicata.

In questo caso dovrebbe formarsi idrato di diazobenzolo:

$$C_6H_5.N(\rightarrow O)=NOH \longrightarrow C_6H_5.N=N.OH$$

e che la reazione proceda in questo modo ho potuto stabilirlo esponendo alla luce una soluzione alcalina di nitrosofenilidrossilammina in presenza di α. naftolo: in tal modo si forma il benzolazonaftolo, ed il processo è così rapido che potrebbe trovar applicazione nella fotografia.

Più lenta è invece la reazione quando si impieghino i sali della fenilnitrammina isomeri con i precedenti:

$$C_6H_5-N(\rightarrow O)=N.OH \quad .$$

È da notarsi che anche il sale sodico della nitrosofenilidrossilammina, per azione della luce, e soprattutto in soluzione acquosa, fornisce rapidamente nitrosobenzolo.

Accennerò infine che a differenza dei nitroderivati saturi, molto stabili, anche i nitroderivati contenenti doppî legami, per azione della luce vengono decomposti, come risulta da alcuni saggi preliminari che ho eseguiti sul 7-nitrostilbene e sul piperonalnitroetano:

$$C_6H_5.CH=C(C_6H_5)-N(\rightarrow O)=O \qquad (CH_2O_2)C_6H_5-CH=C(CH_3)-N(\rightarrow O)=O \quad .$$

(1) Berliner Berichte, XXXVIII (1905), pag. 1176.

(2) Berliner Berichte, XXVII (1894), pag. 1548.

In questi casi per azione della luce il colore dal giallo passa al bruno, si formano aldeide benzoica e rispettivamente piperonalio, acido benzoico e si sviluppa acido nitroso.

Nel caso del nitrostilbene si osserva in principio una colorazione verde, il qual fatto accennerebbe alla probabile formazione di un nitrosoderivato, e perciò ad un processo di riduzione analogo a quelli prima osservati.

Etere N. fenilico dell'ossima del β. ciclocitrale. — Si posero a reagire gr. 1 di fenildrossilammina con gr. 1,4 di β. ciclocitrale: la soluzione avvenne lentamente con leggero raffreddamento: il recipiente fu chiuso alla fiamma e lasciato a sè all'oscuro. Dopo qualche giorno la soluzione si rapprese in una massa cristallina, che venne asciugata su piastra porosa. In altra preparazione da maggior quantità di prodotti, presi in proporzioni equimolecolari, i cristalli si asciugarono alla pompa: le acque madri sciroppose odoravano fortemente di ciclocitrale e contenevano fenilidrossilammina, ma chiuse di nuovo ermeticamente e lasciate a sè all'oscuro non hanno dato altri cristalli.

La sostanza è molto solubile anche a freddo nei solventi ordinarî e solo da etere di petrolio a punto d'ebullizione basso potei ottenerla pura per analisi, in aghi incolori sottili e lunghi, che fondono a 109°-110°.

Gr. 0,1062 di sostanza, dettero cc. 5,5 di azoto a 18° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{21}NO$
N	6,02	5,76

È instabile al permanganato, col quale a caldo svolge nitrosobenzolo: con acido solforico diluito si idrolizza con gran facilità: esposta alla luce solare si resinifica rapidamente con sviluppo di nitrosobenzolo (1) svolgendo odore di ciclocitrale e d'isonitrile.

Ossima del β. ciclocitrale. — A gr. 2,43 del composto descritto sciolti in alcool si aggiunge la soluzione di gr. 1,4 di cloridrato di idrossilammina e di gr. 1,06 di carbonato sodico in poca acqua: per completare la reazione conviene infine riscaldare a b. m.

Raffreddato il liquido, con eccesso d'acqua si separa un olio denso e pesante, che lentamente cristallizza. Il prodotto purificato da etere di pe-

(1) Lo sviluppo di nitrosobenzolo, non sempre distinguibile all'odore per causa delle aldeidi che contemporaneamente si formano, fu accertato in queste esperienze servendosi di striscie di carta da filtro imbevute di un miscuglio preparato di fresco di due soluzioni acquose diluitissime: di cloridrato di idrossilammina con la corrispondente quantità di carbonato sodico e di α. naftolo in soda. In presenza anche di traccie di nitrosobenzolo nell'aria, le cartine si colorano subito nel rosso-carnicino caratteristico del benzolazonaftolo: la formazione di questa sostanza è dovuta all'idrato di diazobenzolo che prende origine dall'azione del nitrosobenzolo sull'idrossilammina.

trolio si ottiene sotto forma di grossi cristalli romboidali, incolori, rifrangenti col p. f. 84°: ha un odore caratteristico, che ricorda quello della mentonossima, ed è molto volatile in corrente di vapore. Si scioglie un poco anche in acqua a caldo: è solubilissimo negli ordinarî solventi; viene idrolizzato anche esso con gran facilità dagli acidi.

Gr. 0,1335 di sostanza dettero cc. 10,2 di azoto a 26° e 768 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{17}ON$
N	8,59	8.38

Un prodotto identico ottenni partendo da gr. 2 di ciclocitrale e ponendolo a reagire in alcool con gr. 2 di cloruro d'idrossilammina e gr. 1,4 di carbonato sodico sciolti in pochissima acqua. Dopo aver bollito a ricadere per un'ora e mezza, distillata la maggior parte del solvente, per aggiunta d'acqua in eccesso, si separò un olio dall'odore caratteristico sopra notato: a contatto di un cristallino dell'ossima dette bellissimi ed abbondanti cristalli, che riscontrai del tutto identici a quelli dell'ossima medesima.

Semicarbazone del β. ciclocitrale. — Aggiungendo gr. 2 di β. ciclocitrale alla soluzione in poca acqua di gr. 2 di cloridrato di semicarbazide e di gr. 2 di acetato sodico cristallizzato, si notò, agitando, un lieve riscaldamento. Si diluì poi con alcool fino ad ottenere un liquido limpido e infine con qualche goccia d'acqua sino ad intorbidamento incipiente. Lasciando tutto a sè cominciarono a separarsi lentamente fiocchi cristallini incolori, che dopo due giorni vennero raccolti e, lavati prima con alcool diluito poi abbondantemente con acqua, furon cristallizzati ripetutamente dal benzolo, nel quale si sciolgono pochissimo a freddo. Si ottenne così un feltro di aghi sottilissimi e lunghi, incolori, p. f. 209° con leggero sviluppo gassoso.

gr. 0,0840 di sostanza, dettero cc. 15,2 di azoto a 26° e 769 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{19}N_3O$
N	20,38	20,10

Anche questo derivato per idrolisi rigenera facilmente l'aldeide (1).

Dalle acque madri, diluendo con acqua precipita anche del ciclocitral inalterato.

Per spiegare il fatto che il ciclocitrale reagì in tutti questi casi con lentezza ed incompletamente, basterà richiamare che esso è un'aldeide ciclica ortobisostituita e, come ha dimostrato V. Meyer e più recentemente Stewart (2), tali sostituenti ostacolano o ritardano le reazioni. In accordo con

(1) F. Tiemann (Berliner Berichte, XXXIII, [1900] pag. 3719) descrive un semicarbazone del β. ciclocitral, da lui ottenuto in soluzione acetica, che fonde a 166°-167°.

(2) Journ. of Chem. Soc., LXXXVII (1905), Trans. pag. 185 ed ibidem, pag. 410.

ciò L. Bouveault trovava recentemente (1) che per eterificare l'acido α. ciclogeranico occorre trattare il suo sale sodico con ioduro alcoolico.

Benzoilacetaldeide e fenilidrossilammina. — Gr. 3 del sale sodico della benzoilacetaldeide (2) sospesi in poco alcool furono trattati con gr. 1,5 di fenilidrossilammina: goccia a goccia agitando aggiunsi poi tanto acido acetico da rendere nettamente acida la soluzione. Questa si colorò intensamente in giallo riscaldandosi lievemente e presto cominciò a separarsi una polvere cristallina di color aranciato, in gran quantità. Il prodotto è assai poco solubile anche a caldo in xilolo, in benzolo ed in alcool: purificato da quest'ultimo si presenta in gruppi di aghetti corti, piccolissimi, intensamente colorati, che fondono, decomponendosi, a 158°.

Gr. 0.2128 di sostanza, dettero cc. 11,3 di azoto a 23° e 760 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}NO_2$
N	6,02	5,85

La sostanza bollita con acido solforico diluito vi si scioglie colorandolo in giallo, mentre si separa un olio dello stesso colore, che odora di acetofenone: con soluzione di permanganato a caldo dà nitrosobenzolo, ma alla luce è stabile nè svolge traccie di nitrosobenzolo. Anche una striscia di carta da filtro imbevuta della sua soluzione alcoolica non mutò affatto di colore per insolazione. Esige ulteriori ricerche.

Azione dell'idrossilammina sugli eteri N. fenilici delle ossime. — Gr. 4 dell'etere N. fenilico dell'ossima dell'aldeide biossimetilencinnamica furono sospesi in una soluzione alcoolica d'idrossilammina preparata aggiungendo la soluzione di gr. 1,15 di cloridrato d'idrossilammina a gr. 0,49 di sodio sciolti in alcool etilico e separando il cloruro di sodio. Il color giallo scompare lentamente e va cristallizzando un miscuglio di ossime dell'aldeide biossimetilencinnamica.

Per dimostrare che contemporaneamente si forma fenilidrossilammina, a reazione terminata si separano i cristalli delle ossime ed al filtrato limpido si aggiunge aldeide cinnamica; si produce tosto una intensa colorazione gialla e si osserva sviluppo di calore. Con eccesso d'acqua si separa un olio giallo che presto solidifica: il prodotto cristallino, lavato con etere, fu cristallizzato prima da alcool, poi da etere; fondeva a 149° ed è costituito dall'etere N. fenilico dell'ossima dell'aldeide cinnamica.

Gr. 0,2249 di sostanza, dettero cc. 12,5 di azoto a 23° e 768 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}NO$
N	6,36	6,28

(1) Central Blatt, 1910, II, pag. 27.

(2) Cfr. L. Claisen (Berliner Berichte, XX, [1887] pag. 2191).

Azione della luce sull'etere N. fenilico della cinnamaldossima. — Alcuni grammi del composto vennero distesi in due tubi chiusi alla lampada, dopo averne estratta l'aria: alla luce solare diretta, mutando loro spesso posizione, l'imbrunimento e la successiva resinificazione procedettero molto rapidamente. Aprendo, appena resinificato il composto (dopo un giorno di insolazione), un piccolo tubetto di saggio contenente della medesima sostanza e chiuso nelle stesse condizioni, non si avvertì affatto l'odore di nitrosobenzolo, ma sibbene quello di aldeide cinnamica e di isonitrile: parte della sostanza era però ancora inalterata.

Dopo una settimana d'insolazione dei tubi, la sostanza s'era trasformata in una massa semifluida che per raffreddamento si rapprendeva cristallizzando: aprii allora i tubi ed estrassi fuori il tutto con etere: rimase indisciolta solo un po' di resina bruna, ma neppur traccie del composto di partenza, quasi insolubile in etere.

La soluzione venne trattata con nero animale, ed evaporato l'etere, il residuo fu ripreso con un po' di benzolo e lasciato a sè. I cristalli, che si formarono abbondantissimi, asciugati su piastra porosa e purificati da ligroina, si presentarono sotto forma di aghetti giallo-chiaro, riuniti in gruppi, che fondevano a 106°. Si tratta di cinnamilidenanilina.

Gr. 0,2025 di sostanza dettero cc. 12,4 di azoto a 23° e 757 mm.

In certo parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}N$
N	6,91	6,76

Il prodotto idrolizzato con acido solforico diluito dà cinnamaldeide ed anilina.

La piastra porosa, su cui avevo asciugati i cristalli descritti, estratta con etere ripetutamente dette per svaporamento del solvente un olio bruno, che sottoposi alla distillazione in corrente di vapore. Distillò un olio di color ranciato, che odorava fortemente d'aldeide cinnamica: nelle prime porzioni l'acqua conteneva anilina.

L'olio presto solidificò e la sostanza cristallina purificata da ligroina si presentò in gruppi di aghi giallo-paglia, fondenti a 107°.

Gr. 0,1673 di sostanza, dettero cc. 10,3 di azoto a 25° e 762 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}N$
N	6,94	6,76

Poichè idrolizzata anch'essa dava cinnamaldeide ed anilina, si tratta evidentemente della parte di cinnamilidenanilina rimasta disciolta nel benzolo nel trattamento descritto. Il residuo della distillazione in corrente di vapore, uno sciroppo rosso-bruno, non venne ulteriormente studiato.

Esposto contemporaneamente alla luce ed all'aria, un piccolo saggio del medesimo etere N. fenilico della cinnamaldossima si trasformò, con sviluppo di nitrosobenzolo, in una resina bruna semifluida, che odorava fortemente di aldeide cinnamica. Estraendo a ricadere con etere di petrolio ottenni diverse sostanze cristalline, delle quali quella in quantità prevalente è costituita da cinnamilidenanilina.

Azione della luce sull'etere N. fenilico della benzaldossima. — Una piccola quantità del prodotto posta al sole in una bevuta aperta durante due mesi circa imbrunì lentamente svolgendo nitrosobenzolo e benzaldeide, poi si trasformò in un olio bruno, che teneva impigliati dei cristalli incolori. Liberati dall'olio su piastra porosa, furono purificati da benzina di petrolio e si ottennero in forma di scagliette incolore, madreperlacee, p: f: 160°.

Gr. 0,1116 di sostanza dettero cc. 7,4 di azoto a 26° e 761 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7,39	7,10

Bollita a lungo con acido solforico diluito, fornì acido benzoico ed anilina: si tratta perciò di benzanilide.

La piastra porosa, su cui avevo asciugati i cristalli di benzanilide, estratta a freddo con etere di petrolio, dette un olio rosso: questo, sbattuto con soluzione diluita di soda caustica, la colorò intensamente in arancio. Saturando la soluzione alcalina con anidride carbonica ebbi un precipitato giallo che, cristallizzato da etere di petrolio, si presentò in aghi rossi col p. f. 82°: corrisponde esattamente nei suoi caratteri con l'o. ossiazobenzolo, riscontrato da Bamberger [1] fra i prodotti di decomposizione alla luce del nitrosobenzolo, e da G. Ciamician e P. Silber [2] fra i prodotti ottenuti per azione della luce sul miscuglio di benzaldeide e nitrobenzolo.

L'olio rimanente è costituito da benzanilina e probabilmente da azossibenzolo.

A questi saggi preliminari faranno seguito altre ricerche nell'anno venturo.

Ringrazio infine il sig. Raffaello Pegna, laureando, pel valido aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste ricerche.

(1) Berliner Berichte, XXXV (1902), pag. 1606.
(2) Berliner Berichte, XXXVIII (1905), pag. 1176.

Chimica — *Sul potere rotatorio delle soluzioni di acido tartarico e malico in presenza di molibdato ammonico e fosfato sodico.* — Nota di di G. Maderna, presentata dal Socio R. Nasini [1].

In una Nota [2] testè pubblicata ho comunicato i risultati di alcune esperienze sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di varî acidi organici, giungendo alla conclusione che esistono realmente dei complessi fra gli acidi organici studiati e il molibdato ammonico (e forse anche il radicale PO_4), complessi che impediscono la formazione del composto citato; la precipitazione però qualche volta si verifica e ciò essenzialmente per gli acidi tartarico, malico, ossalico e citrico.

Gernez [3] poi, studiando il potere rotativo delle soluzioni di acido tartarico e malico in presenza di molibdato ammonico [esperienze che furono in parte confermate da Rosenheim ed Itzig [4]], ha trovato che complessi fra questi composti realmente esistono, in misura però assai maggiore di quanto verosimilmente appaia, per considerazioni d'indole generale, dalle esperienze da me eseguite sulla formazione o meno del fosfomolibdato ammonico in presenza in special modo di taluni acidi organici.

Le esperienze di Gernez vennero perciò ripetute ed ampliate, come più avanti espongo, nell'intento di conoscere se, studiando il potere rotatorio di acidi organici otticamente attivi in presenza di molibdato ammonico e fosfati, fosse possibile stabilire qualche relazione fra i risultati ottenuti da Gernez e quelli da me ottenuti, ed in linea generale poi possibilmente se il radicale PO_4 entri o meno nel complesso organico.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico — a) Influenza della concentrazione. Queste esperienze vennero eseguite in condizioni analoghe a quelle impiegate da Gernez. A tale scopo furono preparate due soluzioni; l'una di acido tartarico destrogiro, contenente gr. 75 di tale acido per litro (metà del peso molecolare), l'altra di molibdato acido di ammonio $[(NH_4)_6\,Mo_7\,,\,O_{24} + 4\,H_2O]$ contenente gr. 61,8 di tale composto per litro ($^1/_{20}$ del peso molecolare), oppure una quantità doppia.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano.

(2) Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, 1° sem. fasc. 12, p. 827.

(3) C. R. *105*, 803; *109*, 151.

(4) B. Ch. Ges. *33*, 707.

Le esperienze vennero eseguite sopra soluzioni contenenti un determinato numero di cm^3 delle soluzioni di acido tartarico e di molibdato ammonico e portate a 100 cm^3 (15°). Le osservazioni vennero fatte impiegando un polarimetro Landolt-Lippich della casa Schmidt e Haensch, la luce gialla del sodio ed un tubo della lunghezza di 400 mm., mantenuto a temperatura costante mediante un refrigerante ad acqua continua.

I risultati ottenuti, per una temperatura di osservazione di 25° (± 05), sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA I.

cm^3 soluzione $C_4O_6H_6$ (gr. 75 °/₀₀)	cm^3 soluzione $(NH_4)_6Mo_7O_{24}+4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$	Δ per ogni cm^3 di soluzione di Molibdato	cm^3 soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀)	cm^3 soluzione $(NH_4)_6Mo_7O_{24}+4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$	Δ per ogni cm^3 di soluzione di Molibdato
50	—	2.42	—	25	—	1.40-1.38	—
»	0.5	2.96	1.08	»	4	4.98	0.897
»	1.0	3.36	0.80	»	8	8.39	0.852
»	1.5	3.83	0.94	»	10	10.58	1.09
»	2.0	4.42	0.78	»	12	12.10	0.76
»	3.0	5.42	1.00	»	14	13.58	0.685
»	4.0	6.35	0.93	»	16	14.95	0.60
»	5.0	7.40	1.05	»	20	17.35	0.615
»	6.0	8.35	0.95	»	25	20.42	0.656
»	8.0	10.26	0.95	»	30	23.70	0.684
»	9.0	11.16	0.90	»	35	27.10	0.70
»	10	12.06	0.90	»	40	30.63	0.574
»	12	13.93	0.93	»	45	33.52	0.58
»	14	15.61	0.84	»	50	37.38	0.77
»	16	17.38	0.835	»	55	40.10	0.64
»	18	19.16	0.89	»	60	44.72	0.80
»	20	20.67	0.76	»	70	48.75	0.40
				»	80 (1)	50.30	0.15
				»	100	53.87	0.176
				»	130	53.68	— 0.006
				»	150	51.90	— 0.089

b) Influenza della temperatura. Le medesime soluzioni e condizioni usate per lo studio dell'influenza della concentrazione vennero pure impiegate in questo caso. La temperatura massima raggiunta fu di 40 gradi, poichè molte volte si verificano fenomeni di riduzione che impediscono di eseguire totalmente, o con poca esattezza, l'osservazione.

(1) In questo caso, come nei casi seguenti, venne impiegata la soluzione di molibdato ammonico a concentrazione doppia.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA II.

cm³ soluzione $C_4O_6H_6$ (gr. 75 °/₀₀)	cm³ soluzione Molibd. NH_4 (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 20°	$(\alpha)_D$ 23°	$(\alpha)_D$ 32°	$(\alpha)_D$ 40°	cm³ soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀)	cm³ soluzione $(NH_4)_6Mo_7O_{24}+4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 20°	$(\alpha)_D$ 23°	$(\alpha)_D$ 32°	$(\alpha)_D$ 40°
50	—	2.40	2.45	2.63	2.79	25	14	13.45	—	—	12.95
»	2	4.36	4.42	4.47	4.59	»	16	—	—	—	14.10
»	4	—	6.35	6.53	6.63	»	20	17.15	17.05	16.48	16.05
»	10	12 16	12.20	12.22	12.35	»	25	—	20.37	—	19.25
»	18	—	19.10	18.93	18.80	»	36	—	—	—	22.40
»	20	20.76	20.67	20.46	20.33	»	40	—	—	—	26.65
25	10	10.75	10.60	10.60	10.46	»					
25	12	12.10	—	—	11.75	»					

Impiegando quantità maggiori di molibdato ammonico, sempre per la medesima quantità di acido tartarico, si hanno diminuzioni nel potere rotatorio sempre più forti con l'aumentare della temperatura, ma il fenomeno è sempre accompagnato da riduzione più o meno spiccata, per modo che non si possono dare valori esatti.

Dai risultati sopra riportati risulta anzitutto che le soluzioni di acido tartarico puro presentano un potere rotatorio che va aumentando d'intensità coll'aumentare della temperatura di osservazione e col diminuire della concentrazione della soluzione, come già ebbero a trovare Grossmann e Wieneke [1]. In secondo luogo poi si nota come l'andamento generale del potere rotatorio delle soluzioni di acido tartarico in pre senza di molibdato acido di ammonio è uguale a quello già dato da Gernez. Infine si osserva che col variare della concentrazione della soluzione di acido tartarico, il valore del potere rotatorio, in presenza di molibdato ammonico, va diminuendo e precisamente col diminuire della quantità dell'acido organico presente, e che la temperatura non esercita sempre la medesima influenza; talvolta essa porta ad un aumento del potere rotatorio, tal'altra ad una diminuzione.

Se si confrontano ora i valori del potere rotatorio, studiato in relazione all'influenza esercitata dalla temperatura, con quelli ottenuti per la precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di acido tartarico, si nota che precipitazione e diminuzione del potere rotatorio sono fenomeni che si accompagnano, come sono fenomeni che si accompagnano l'aumento nel potere rotatorio e la non precipitazione.

[1] Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, 1° sem. fasc. 12, p. 827.

Ed infatti, in una Nota precedente (1), è stato trovato come per precipitare una determinata quantità di acido fosforico (gr. 0,086 calcolati come $Mg_2 P_2 O_7$) occorrano 5 grammi di molibdato ammonico, quando si operi in presenza di gr. 5,65 di acido tartarico e di una discreta quantità di nitrato ammonico. Impiegando invece due grammi del reattivo precipitante non si riesce a separarne che gr. 0,0136; coll'impiego poi di un solo grammo non si ha che traccia di precipitazione. Nel secondo caso il rapporto $\frac{\text{acido tartarico}}{\text{molibdato } NH_4}$ è uguale a 2,82, nell'ultimo a 5,65. Dai risultati riassunti nella tabella II si ha inoltre che quando il rapporto indicato è uguale a 3,01 (50 cm³. sol. $C_4 H_6 O_6$ per 18 cm³. sol. molibdato NH_4), il potere rotatorio diminuisce coll'aumentare della temperatura, mentre che esso aumenta quando il rapporto è uguale a 5,5 (50 cm³. sol. $C_4 H_6 O_6$ per 10 cm³. sol. molibdato ammonico). La corrispondenza notata esiste quindi in questi casi, come pure esiste in tutti gli altri.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di fosfato sodico. — Nell'intento di conoscere per questa via se il radicale PO_4 entri a far parte del complesso o dei complessi che realmente si formano fra acido tartarico e molibdato ammonico, studiai dapprima l'azione del fosfato sodico sull'acido organico in questione. Il fosfato sodico impiegato è il comune fosfato bisodico, $PO_4 HNa_2 + 12 H_2O$; di questo sale venne fatta una soluzione al 35,8 °/₀₀; la soluzione di acido tartarico conteneva all'incirca gr. 75 di tale acido per litro.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA III.

cm³ soluzione $C_4 H_6 O_6$ (gr. 75 °/₀₀ circa)	cm³ soluzione $PO_4 Na_2 H + 12 H_2 O$ (gr. 35.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 37-38°
50	—	2.24	—
»	20	2.34	—
»	50	2.67	2.77
25	—	1.20	—
»	20	1.83	1.43
»	50	1.60	1.73

Dai risultati ottenuti si nota come il potere rotatorio varii in misura assai piccola anche per aggiunta di forti quantità di fosfato sodico; combinazioni quindi fra acido fosforico ed acido tartarico sono con tutta probabilità da escludersi, tanto più quando si pensi che tali piccole variazioni nel

(1) Zeit. für phys. Ch. *54*, 385.

potere rotatorio possono essere dovute essenzialmente a fenomeni fisici, poichè si osserva che sali che non entrano in combinazione coll'acido tartarico, esercitano la medesima influenza press'a poco in misura uguale, come è indicato più avanti.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico e fosfato sodico. — Le soluzioni impiegate per studiare la variazione del potere rotatorio dell'acido tartarico in presenza dei sali citati, sono analoghe a quelle più volte indicate. I risultati delle esperienze eseguite sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA IV.

cm³ soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀ circa)	cm³ soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	cm³ soluzione $PO_4HNa_2 + 12H_2O$ (gr. 35.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 38-39°	cm³ soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀ circa)	cm³ soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	cm³ soluzione $PO_4HNa_2 + 12H_2O$ (gr. 35.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 38-39°	*Osservazioni*
25	4	—	4.98	—	25	30	5	22.20	—	liquido giallo
»	4	20	5.19	—	»	30	10	21.80	—	» »
»	4	50	5.40	—	»	30	20	22.63	—	
»	20	—	17.10	—	»	30	50	25.17	24.05	
»	20	5	17.20	16.67	50	8	20	10.14	—	
»	20	10	18 35	—	»	8	40	10.34	10.55	
»	20	50	20.05	19.54						
»	30	—	23.57	—						

I valori riportati dimostrano che il fosfato sodico non fa sentire in misura notevole la sua influenza se non allorquando l'angolo di deviazione è abbastanza grande ed esso venga aggiunto in quantità rilevante. D'altra parte si nota che con l'aumentare della temperatura l'angolo di deviazione aumenta o diminuisce per quei medesimi casi pei quali aumenta o diminuisce quando si facciano le osservazioni su soluzioni di acido tartarico contenente solo molibdato ammonico. Da ciò ne consegue che il fosfato sodico, ed in generale il radicale PO_4, con tutta probabilità non entra a far parte del complesso o dei complessi organici che realmente si formano fra acido tartarico e molibdato ammonico. L'influenza sua sul potere rotatorio è analoga a quella esercitata da altri sali (Na Cl, NH_4 Cl), i quali notoriamente non formano complessi nè coll'acido tartarico nè col fosfato sodico e coi fosfati in genere. Quest'analogia è dimostrata da varie esperienze fatte in proposito e che sono raccolte nella tabella seguente.

TABELLA V.

cm^3 soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀ circa)	cm^3 soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	cm^3 soluzione Na Cl 5 °/₀	$(\alpha)_D$ 25°	cm^3 soluzione $C_4H_6O_6$ (gr. 75 °/₀₀ circa)	cm^3 soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	cm^3 soluzione NH_4Cl 10 °/₀	$(\alpha)_D$ 25°
25	20	20	17.36	25	20	20	18.85
25	20	50	17.50	25	20	50	19.33
25	30	20	23 93	25	30	20	27.00
25	30	50	24.58	25	30	50	28.70
50	8	20	9.90	50	—	50	2.35
50	8	40	9.98				

Queste esperienze dimostrano altresì che l'enorme aumento del potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico non può essere attribuito con sicurezza alla formazione di varî complessi, come Gernez afferma in base ai risultati ottenuti. E ciò non solo trova altresì un appoggio nell'influenza che la temperatura esercita sul potere rotatorio di quelle soluzioni che contengono discrete quantità di molibdato ammonico, ma anche nel fatto che Quinet (1), studiando per altra via l'azione del molibdato sodico sull'acido tartarico, non è riuscito a constatare che la formazione di due composti, mentre che Gernez (2) per via ottica è riuscito a constatarne un numero maggiore.

Sulla natura e costituzione dei complessi che si formano fra i varî composti mi riservo di ritornare, poichè i risultati ottenuti non concordano con quelli conseguiti da Gernez, da Rosenheim e Itzig (1).

Potere rotatorio di soluzioni di acido malico in presenza di molibdato ammonico. — a) Influenza della concentrazione. — Le medesime condizioni impiegate per lo studio della variazione del potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico, quando vi sia presenza di molibdato ammonico, vennero pure usate in questo caso. A tale scopo furono preparate due soluzioni; l'una di acido malico (sinistrogiro) contenente gr. 85 di tale acido per litro, l'altra di molibdato ammonico, contenente gr. 61,8 di tale sale per litro. Le osservazioni vennero fatte sopra soluzioni di 100 cm^3, contenenti un determinato numero di cm^3 delle due soluzioni sopra indicate, ed impiegando un tubo della lunghezza di 400 mm. [temperatura di osservazione 25° (± 0,5)]. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

(1) C. R. *147*, p. 203.
(2) loc. cit.

TABELLA VI.

cm³ soluzione $C_4H_6O_5$ (gr. 8.5 °/₀₀)	cm³ soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$	Δ per ogni cm³ soluzione Molibdato	cm³ soluzione $C_4H_6O_5$ (gr. 8.5 °/₀₀)	cm³ soluzione $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$	Δ per ogni cm³ soluzione Molibdato
50	—	— 0.21	—	25	6	+ 1.48	1.23
»	2	— 1.69	0.725	»	7	+ 3.09	1.61
»	3	— 2.46	0.77	»	8	+ 4.70	1.61
»	4	— 2.97	0.51	»	9	+ 6.51	1.81
»	5	— 3.16	0.19	»	10	+ 8.44	1.93
»	6	— 3.11	0.05	»	12.5	+ 13.37	1.97
»	7	— 2.70	0.41	»	15	+ 18,42	1.01
»	8	— 1.96	0.74	»	20	+ 22.88	0.89
»	9	— 0.93	1.03	»	25	+ 24.09	0.25
»	10	+ 0.04	0.97	»	30	+ 23.69	— 0.08
25	—	— 0.13	—	»	35	+ 23.29	— 0.08
»	5	+ 0.25	—	»	50	+ 22.57	— 0.05

b) Influenza della temperatura. Le medesime soluzioni impiegate per lo studio dell'influenza della concentrazione vennero pure usate in questo caso. La temperatura massima raggiunta fu di 35 gradi; a temperature superiori in molti casi si verificano, come per l'acido tartarico, fenomeni di riduzione. I valori ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA VII.

cm³ soluzione $C_4H_6O_5$ (gr. 8.5 °/₀₀)	cm³ soluzione $(NH_4)_6MO_7O_{24} + 4H_2O$ (gr. 61.8 °/₀₀)	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 35°
25	—	— 0.12	— 0.16
25	6	+ 1.50	+ 1.61
25	8	+ 4.75	+ 4.70
25	10	+ 8.38	+ 8.18
25	12.5	+ 13.28	+ 12.68
25	15	+ 18.35	+ 17.37
25	20	+ 22.80	+ 21.47

Dai risultati riportati risulta anzitutto che il valore del potere rotatorio delle soluzioni di acido malico puro va aumentando con l'aumentare della

temperatura e col diminuire della concentrazione, come già ebbero a trovare Nasini e Gennari (1), e Grossmann e Wieneke (2). Si nota poi che l'andamento generale dei valori del potere rotatorio delle soluzioni di acido malico, in presenza di molibdato acido di ammonio, è uguale a quello indicato da Gernez. Si osserva infine che col variare della concentrazione della soluzione di acido malico, il valore del potere rotatorio in presenza di molibdato ammonico, aumenta almeno fino a determinate concentrazioni, col diminuire della quantità di acido organico presente. La temperatura esercita un'influenza analoga a quella esercitata per il caso dell'acido tartarico. Si nota cioè, se si considerano i valori altra volta riportati (3) sulla precipitazione dell'acido fosforico come fosfomolibdato in presenza di acido malico, che si ha corrispondenza fra precipitazione e diminuzione del valore del potere rotatorio coll'aumentare della temperatura, come si ha corrispondenza fra parziale e non precipitazione ed aumento del potere rotatorio coll'aumentare della temperatura.

Potere rotatorio di soluzioni di acido malico in presenza di molibdato ammonico e di fosfato sodico. — Alcune esperienze fatte dimostrano che, almeno per determinate concentrazioni, l'azione esercitata dal fosfato sodico è analoga a quella di altri sali. I risultati sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA VIII.

cm^3 soluzione $C_4H_6O_5$ (gr. 8.5 %)	cm^3 soluzione $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ (gr. 61.8 %)	cm^3 soluzione $PO_4Na_2H + 12H_2O$	$(\alpha)_D$ 25°	cm^3 soluzione NaCl 10 %	$(\alpha)_D$ 25°	cm^3 soluzione NH_4Cl 10 %	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 25°
25	5	70	+ 0.87	—	—	—	—	—
»	5	—	— 0.25	—	—	—	—	—
50	3	47	— 2.70	—	—	—	—	—
»	3	—	—	20	— 2.50	—	—	—
»	3	—	—	—	—	20	— 2.45	—
50	3	—	—	—	—	—	—	— 2.40

Concludendo, dai risultati sopra esposti risulta:

I. Che lo studio dell'andamento del potere rotatorio degli acido malico e tartarico in presenza di molibdato acido di ammonio, fatto nelle condizioni indicate, non permette di affermare con sicurezza che l'esistenza di due soli composti fra acido malico e acido tartarico e molibdato ammonico; ambedue sono assai stabili ed a forma non jonogena. Il composto che si forma fra acido

(1) Zeit. für phys. Chem. *19*, 1113.
(2) loc. cit.
(3) Berich. Ch. Ges. *30*, 3874.

malico e molibdato corrisponde a quello studiato già da Grossmann e Pötter (bimalato) (1); quello invece che si forma fra acido tartarico e molibdato non corrisponde a quello studiato da Rosenheim ed Itzig, e trovato da Gernez [$C_6 H_6 O_6 + {}^2/_3 (NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$];

II. Che se fra acido malico e tartarico e molibdato ammonico si formano altri composti, oltre a quelli indicati, essi devono essere assai instabili, come quelli che risentono in modo sensibile l'influenza della temperatura;

III. Che il radicale PO_4, con tutta probabilità, non entra a far parte del complesso o dei complessi fra i due acidi organici e molibdato ammonico o, che se entra, lo studio del potere rotatorio non ci permette certo di, affermarlo;

IV. Che infine le conclusioni che si traggono dallo studio del potere rotatorio sulla formazione o meno di determinati composti, devono essere avvalorate, in linea generale, da ulteriori studî.

Mineralogia. — *Oxalite di Capo d'Arco (isola d'Elba).* Nota di Ernesto Manasse, presentata dal Socio Strüver.

Nel decorso gennaio il mio amico Fernando Tonietti mi inviava per istudio un minerale elbano, da lui non potuto identificare, e che osservato diligentemente mi parve dapprima nuovo.

Secondo le notizie gentilmente fornitemi dal Tonietti il minerale fu ritrovato presso la miniera nord di Capo d'Arco (Rio Marina) in un terreno boschivo, costituito di materiale proveniente dal disfacimento di piriti di ferro; e gli esemplari che io ho avuto in esame infatti consistono di una massa terrosa, limonitica, entro cui sta racchiuso in venuzze il minerale in quistione. La detta miniera di Capo d'Arco (2) consta di un filone di ossidi e idrossidi di ferro e manganese, di sovente intimamente mescolati, con direzione N-S ed inclinazione E-O, similmente a tutte le stratificazioni della parte orientale dell'isola d'Elba. Il filone ferro-manganesifero, nel quale si ritrovano anche della pirite, che contiene tracce di rame, ed una galena debolmente zincifera, giace sulle quarziti ed ha per cappello il calcare bianco, marmoreo, del presiluriano, che si alterna con scisti filladici, pure presiluriani (3).

(1) loc. cit.

(2) Il giacimento di Capo d'Arco è situato fra le miniere di Calamita, a sud, dalle quali dista, in linea retta, circa 8 chilometri, e quelle di Rio, a nord, dalle quali dista, sempre in linea retta, 4 chilometri circa. Proprietario della miniera di Capo d'Arco è il cav. Giuseppe Tonietti.

(3) Una succinta descrizione del giacimento di Capo d'Arco è stata data di recente dal De Launay (*La Métallogénie de l'Italie et des regions avoisinantes. II Note sur la*

Il minerale si presenta in prismetti o tavolette trasparenti, di un bel colore giallo-ambra; ha lucentezza viva, resinoide; e si disfa facilmente in esili fibre con splendore sericeo. Durezza uguale circa a 2. Peso specifico = 2,28.

La polvere del minerale con la perla al sal di fosforo dà la reazione del ferro. Essa è di colore giallo chiaro, e si mantiene tale anche dopo prolungato riscaldamento a 90°-100°; a 130° incomincia ad assumere colorazione verdastra; arroventata sviluppa acqua, ed in pari tempo diviene verde-bruna ma solo fugacemente, chè ben presto acquista colore rosso-bruno. Appositi saggi eseguiti dimostrarono che questo residuo rosso-bruno è costituito da ossido ferrico.

Il minerale è disciolto anche a freddo, ma meglio a caldo, dall'acido cloridrico, senza sviluppare la minima effervescenza, colorando la soluzione in un bel giallo intenso. Questa soluzione (nella quale furono ricercati anche gli elementi rari secondo i metodi consigliati dal Treadwell [1]) non offrì che reazione di ferro molto evidente e di magnesio come tracce soltanto.

La soluzione cloridrica del minerale ottenuta a freddo, diluita con acqua, dà con prussiato giallo un abbondante precipitato bianco o bianco-bluastro di ferrocianuro ferroso, con prussiato rosso un bel precipitato bleu scuro di ferricianuro ferroso, con solfocianuro potassico solo una lievissima colorazione rosso-sangue. Questi saggi dimostrano che nel minerale il ferro si trova allo stato di sale ferroso.

Nella ricerca dei generi salini fu ottennta soltanto, ma in modo evidentissimo, la reazione degli ossalati.

Stabilito così che si aveva a che fare con un ossalato ferroso idrato, immaginai subito che il minerale fosse oxalite; specie questa ben rara, ritrovata fino ad ora, come è noto, soltanto a Luschitz presso Kolosoruk in Boemia, a Gross-Almerode nell'Assia e al Capo Ipperwasch sul lago Huron nel Canadà occidentale [2]. Che io sappia però l'analisi quantitativa fu fatta solo dell'oxalite di Luschitz da Mariano De Rivero prima (I), da Rammelsberg più tardi (II, III, IV). I risultati ottenuti dai due autori furono i seguenti [3]:

Toscane minière et l'Île d'Elbe. Congrès Géologique International. — Compte Rendu de la Xème Session, pag. 655. Mexico 1907), il quale, principalmente basandosi sulle osservazioni fatte a Capo d'Arco, ha confermato l'ipotesi del Lotti sull'origine dei depositi ferriferi elbani per alterazione di minerali solforati più profondi.

[1] *Trattato di chimica analitica.* Trad. ital. di A. Miolati. Milano 1905.

[2] Vedansi: Bombicci L. *Corso di Mineralogia,* 2ª ediz., vol. II, parte I, pag. 603, Bologna 1875 e Dana. *Descriptive Mineralogy,* pag. 994, New-York 1904.

[3] Rammelsberg, *Handbuch der Mineralchemie,* pag. 209, Leipzig 1875.

	I	II	III	IV
C^2O^3	46.14	42.40	—	—
FeO	53.86	41.13	40.24	40.80
H^2O	—	(16.47)	—	—
	100.00	100.00		

Dalle sue analisi il Rammelsberg dedusse la formula $2\,Fe\,C^2O^4 + 3\,H^2O$. Per le mie determinazioni quantitative scelsi le laminette più pure del minerale, e potei così riunire di esso gr. 0,1478; dei quali gr. 0,0894 mi servirono per il dosamento di C^2O^3 (1), e di FeO (2), e gr. 0,0584 furono adibiti per la perdita all'arroventamento e per una nuova determinazione di FeO (3). L'acqua fu stabilita per differenza a causa della pochissima quantità di materiale di cui ho potuto disporre; ed è stata considerata tutta di cristallizzazione, benchè prove dirette che essa sia tale, e non di costituzione, non siano possibili, a motivo della facilità con cui il minerale si trasforma anche a temperature relativamente basse. Le percentuali da me avute sono:

	I	II	Media	Rapporti molecolari	
C^2O^3	40.18	—	40.18	0.5581	1.00
FeO	40.67	40.77	40.72	0.5663	1.01
MgO	tracce	tracce	tracce		
H^2O	—	—	19.10	1.0602	1.90
			100.00		
Perdita per arrov.°	—	56.18	56.18		

Questi risultati conducono alla formula $Fe\,C^2O^4 + 2\,H^2O$, piuttosto che all'altra $2\,Fe\,C^2O^4 + 3\,H^2O$, data dal Rammelsberg; onde il minerale elbano avrebbe la stessa composizione dell'ossalato ferroso artificiale. Infatti le due formule sopra riportate richiedono rispettivamente le seguenti percentuali teoriche:

(1) Precipitato ad ossalato calcico dopo ripetute ebollizioni del minerale con soluzione concentrata di carbonato sodico e aggiunta nel filtrato di acido acetico e di cloruro calcico, e calcolato in base al peso ottenutone di ossido di calcio.

(2) Precipitato con ammoniaca a idrato ferrico nel liquido ottenuto sciogliendo il residuo insolubile nel carbonato sodico in acido cloridrico e quindi ossidato con acido nitrico, e pesato ad ossido ferrico.

(3) Precipitato qui pure a idrato ferrico nel liquido ottenuto sciogliendo il minerale calcinato in acido cloridrico, e pesato come ossido ferrico.

	Per $FeC^2O^4 + 2H^2O$	Per $2FeC^2O^4 + 3H^2O$
C^2O^3	40.01	42.12
FeO	39.96	42.07
H^2O	20.03	15.81
	100.00	100.00

e le quantità centesimali trovate di C^2O^3 e di FeO sono assai più vicine a quelle calcolate per $FeC^2O^4 + 2H^2O$ che alle altre volute da $2FeC^2O^4 + 3H^2O$. Solo si discosta un poco dalla teorica la percentuale dell'acqua; ma, d'altra parte, se si calcola l'acqua in base alla perdita per arroventamento subìta dal minerale, detraendo da essa la quantità di C^2O^3 trovata, e tenendo conto in pari tempo dell'aumento di peso dovuto all'ossidazione di FeO a Fe^2O^3, che è completa, si ottiene un valore un poco più prossimo al calcolato. Invero la perdita avuta nell'arroventamento del minerale è di 56.18 %, donde $H^2O = 20.53$ %. La perdita per arroventamento teorica, basandosi sugli stessi concetti, per $FeC^2O^4 + 2H^2O$ è di 55.59 %, per $2FeC^2O^4 + 3H^2O$ di 53.25 %.

Tuttavia per l'accertamento della formula dell'oxalite non mi potevo basare soltanto sui risultati analitici ottenuti a causa della pochissima quantità di materiale impiegato, la quale, negli inevitabili errori sperimentali, poteva portare con facilità a divergenze centesimali non lievi.

Per tale motivo ho voluto preparare artificialmente l'ossalato ferroso idrato, e su questo ho eseguito nuove ricerche chimiche ed anche ottiche.

L'ossalato ferroso idrato fu ottenuto facendo agire, in soluzioni di diversa concentrazione, l'acido ossalico sul cloruro ferroso e sul solfato ferroso-ammonico, l'ossalato ammonico sugli stessi cloruro ferroso e solfato ferroso-ammonico. In queste condizioni ebbi sempre formazione, piuttosto lenta, di un precipitato giallo, in apparenza amorfo o minutamente cristallino. La precipitazione non fu mai completa, e non lo è stata nemmeno mettendo insieme dei reattivi impiegati quantità proporzionali ai rispettivi pesi molecolari. Nonostante ripetute prove in condizioni diverse non mi è mai riuscito di ottenere cristalletti di una qualche dimensione, atti ad essere misurati al goniometro, come avrei vivamente desiderato. Le quattro polveri gialle così preparate furono sottoposte all'analisi qualitativa completa, e da esse ottenni sempre e soltanto reazione di acqua, di ossido ferroso e di acido ossalico; e tutte presentarono le stesse caratteristiche chimiche già palesate dall'oxalite elbana. Di due polveri furono poi fatte le analisi quantitative, di quelle cioè ottenute per reazione fra solfato ferroso-ammonico ed acido ossalico (I), fra cloruro ferroso ed acido ossalico (II); ed i risultati avuti sono

in buono accordo con le percentuali calcolate per $FeC^2O^4 + 2H^2O$, che qui sotto di nuovo riporto (III):

	I trovato	II trovato	III calcolato
C^2O^3	40.34	39.96	40.01
FeO	39.51	40.27	39.96
H^2O	19.72	20.63	20.03
	99.57	100.86	100.00
Perd. per arrov.	55.65 %	56.11 %	55.59 %.

Ora poichè queste polveri al microscopio si mostrano costituite da minutissimi prismetti gialli, i cui caratteri ottici sono perfettamente uguali a quelli dell'oxalite elbana, che più innanzi saranno descritti, a me sembra dimostrato all'evidenza che il minerale di Capo d'Arco sia identico nella sua composizione al sale preparato di formula $FeC^2O^4 + 2H^2O$.

L'oxalite fino ad ora ritrovata non presentava mai cristallizzazioni definite. Essa era pulverulenta, o fibrosa, o lamellare, e fu riferita indecisamente dal Breithaupt (1) al sistema esagonale. Il minerale di Capo d'Arco offre invece cristalletti, i quali, sebbene assai imperfetti, pure sono stati sufficienti a stabilire, più in base però alle loro proprietà ottiche che alle poche misure goniometriche potute eseguire, che l'oxalite è specie trimetrica.

L'oxalite elbana presenta soltanto queste forme:

$$\{110\}, \{001\}, \{100\}, \{101\}$$

e le combinazioni osservate sono:

I $\{110\}, \{001\}$
II $\{110\}, \{001\}, \{100\}$
III $\{110\}, \{001\}, \{101\}$

delle quali è frequente la prima, poco comune la seconda, riscontrata una sola volta la terza.

Il minerale ha abito prismatico regolare piuttosto allungato, dovuto a prevalente sviluppo del prisma $\{110\}$; talvolta però le facce di $\{110\}$ non sono equidimensionali, poichè mentre appariscono ampie le (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$ si mostrano quasi listiformi le $(\bar{1}10)$ e $(1\bar{1}0)$, onde l'aspetto di siffatti cristalli è decisamente tabulare. Sempre però esse, benchè striate parallelamente all'asse verticale, danno immagini assai buone, e in parecchi casi semplici. La base $\{001\}$ ha facce non tanto piccole, ma irregolari, ondulate e cariate, che offrono immagini molto imperfette ed appena distinguibili. Quando è presente il pinacoide $\{100\}$ le sue due facce si mostrano listiformi, solcate

(1) Vedasi: Bombicci L. op. cit.

esse pure parallelamente a z, ma assai ben riflettenti; talvolta però mostrano immagini deboli e multiple che distano di 1° ed oltre. In un solo caso fu osservato il macrodoma $\{101\}$, rappresentato da un'unica faccia, non solo ristretta, ma anche molto brutta ed appannata, talchè al goniometro dà appena un bagliore che servì per la misura dell'angolo fatto da essa con la base.

I cristalletti maggiori misurano tre o quattro millimetri nella loro massima dimensione, cioè secondo z.

I valori angolari ottenuti nelle misure, ripetute più volte per più sicuro accertamento, sono i seguenti, che però oscillano entro limiti abbastanza ampi:

Spigoli misurati	N.	Valori estremi	Medie	Valori calcolati	Differenze
(110) : (1$\bar{1}$0)	20	75° 17′ 76° 6′	75° 33′ 1/2	75° 24′ 1/2*	+ 0° 9′
(110) : ($\bar{1}$10)	17	104 4 104 54	104 29	104 35 2/3	— 6 2/3
(110) : (100)	12	37 20 38 4	37 43 3/4	37 42 1/4	+ 1 1/2
(110) : (001)	4	89 14 90 46	90 11	90 00	+ 11
(100) : (001)	1	—	89 21	90 00	— 39
(001) : (101)	1	—	55 00 c^a.	55 00*	—

Nella determinazione delle costanti cristallografiche per il calcolo di a mi partii però dalla media di soli otto valori angolari (110) : (1$\bar{1}$0), avuti dai cristalletti migliori, riflettenti una sola nitida immagine, media che risultò uguale a 75°24′23″ (limiti delle misure: 75°18′-75°30′); e per il calcolo di c mi servii dell'unico valore potuto misurare fra (001) e (101), assai imperfetto, che, come apparisce dal quadro suesposto, è risultato uguale a 55° circa. Se quindi si può considerare buona la determinazione della costante a, non lo stesso può dirsi riguardo a c, il cui valore è soltanto approssimativo.

In ogni modo dal calcolo si ottiene:

$$a : b : c = 0.77297 : 1 : 1.10392$$

Nei cristalletti di oxalite si nota distintissima una sfaldatura prismatica (110); più difficilmente si hanno altre due sfaldature pinacoidali, di cui l'una, parallela a (100), biseca l'angolo acuto, l'altra, corrispondente a (010) (non mai riscontrata come forma), biseca l'angolo ottuso fatti dalle facce di $\{110\}$. Non mancano nemmeno, benchè molto rare, tracce di separazione parallele alla base.

A causa della facilissima sfaldatura (110), comprimendo i cristalletti, si ottengono sempre degli aciculi, che poggiano appunto sopra una faccia prismatica, e che appariscono striati longitudinalmente. Osservati al microscopio essi presentano notevole pleocroismo dal giallo-verde piuttosto chiaro per le vibrazioni parallele all'allungamento, al verde pallidissimo, quasi in-

coloro, nel senso normale; e inoltre carattere positivo, birifrangenza oltremodo energica, estinzione retta. Le lamine prismatiche di maggiori dimensioni e di un qualche spessore offrono più marcato il pleocroismo da un giallo intenso ad un giallo-verdastro pallido; in esse a luce convergente, ruotando la piattaforma del microscopio, si vedono passare delle sbarre nere incurvate e dotate di un movimento di rotazione, come nelle sezioni dei minerali biassici non normali nè ad un asse ottico, nè ad una bisettrice.

Le sezioni parallele a (100), che sono assai più difficili ad ottenersi per sfaldatura, appariscono allungate secondo *z* e striate longitudinalmente, con qualche traccia normale di separazione basale, hanno allungamento positivo, si mostrano pleocroiche dal giallo-verdastro pallido (b) al giallo intenso (c), ed estinguono a 0°. A luce convergente lasciano scorgere nettamente figura d'interferenza biassica centrata, ad angolo degli assi ottici molto grande e con piano parallelo alle tracce longitudinali di sfaldatura.

Lamine basali non si possono ottenere che artificialmente. Esse hanno figura rombica, e si mostrano solcate, oltre che dalle tracce di sfaldatura (110), assai fitte, anche da quelle di (010) e (100), più rare e incomplete. In queste sezioni, anche se di un qualche spessore, il pleocroismo è poco intenso, dal verde-giallastro pallidissimo, quasi incoloro (a) parallelamente all'asse *x*, al giallo-verdastro piuttosto pallido (b) parallelamente ad *y*. Le estinzioni avvengono secondo le diagonali del rombo. Ancor qui è chiaramente visibile a luce convergente la figura d'interferenza biassica centrata, a grande angolo degli assi, e di più si può notare in modo evidentissimo che il piano degli assi ottici è parallelo a (010). Ruotando la piattaforma del microscopio, partendo dalla posizione in cui la traccia del piano degli assi ottici è parallela ad una sezione principale dei nicols, sembra che i bracci dell'iperbole escano prima dal campo nelle sezioni (100) che non in queste basali. Parrebbe quindi che normalmente a (001) si avesse l'angolo acuto degli assi ottici; ed essendo $c = c$, ne risulterebbe per la birifrazione dell'oxalite carattere positivo.

Non avendo potuto ottenere per sfaldatura sezioni parallele a (010), parallele cioè al piano degli assi ottici, ho rinunziato all'esame di esse, perchè le osservazioni fatte erano bastate per stabilire l'orientazione ottica dell'oxalite, che è dunque: $a = a$, $b = b$, $c = c$. Risulta inoltre da quanto si è detto che la birifrazione del minerale ha carattere molto probabilmente positivo, e che il suo pleocroismo in sezioni sottili è:

a = verde-giallastro pallidissimo quasi incoloro
b = giallo-verdastro pallido
c = giallo intenso

con assorbimento $c > b > a$, ma con differenza assai piccola fra b e a.

Mediante confronti con essenze ad indici di rifrazione noti, e volta a volta verificati al refrattometro Abbé-Pulfrich, usando tanto il metodo di Becke come quello di Schröder van der Kolk, potei determinare, con buona approssimazione, in lamine di sfaldatura (100) i valori degli indici n_m e n_g. Ho avuto:

$$n_m = 1.561$$
$$n_g = 1.692$$

Nelle laminette prismatiche, in quelle cioè che si ottengono comunemente per frantumazione del minerale, e che contengono n_g e un indice intermedio fra n_m e n_p, ho ottenuto da parecchi confronti con essenze:

$$n_g = 1.692$$
$$n_p' = 1.494\text{-}1.515$$

Dai quali valori si deduce che la birifrangenza dell'oxalite è oltremodo elevata, inferiore di poco, sembra, a quella stessa del rutilo, ma maggiore assai alla potenza birifrattiva della calcite e della dolomite.

Non mi fu possibile determinare il valore dell'indice n_p e quello dell'angolo degli assi ottici.

Non è facil cosa il potere stabilire la genesi di questo minerale elbano, il quale, si è già veduto, fu ritrovato dal Tonietti in una venuzza entro un materiale terroso, limonitico, proveniente dall'idrossidazione della pirite. Io ho potuto esaminare anche esemplari di questo materiale piritoso, il quale consiste non di sola pirite monometrica, ma anche, parmi, di marcasite. Onde verosimilmente mentre il bisolfuro di ferro monometrico si sarà alterato in limonite, quello trimetrico avrà subìto la consueta trasformazione in melanteria, di cui del resto dal Tonietti mi furono gentilmente inviati in esame campioni di Capo d'Arco. Non è improbabile che l'oxalite derivi da una doppia decomposizione fra acido ossalico o meglio un qualche ossalato alcalino di origine organica (1) e il solfato ferroso prodotto dall'ossidazione della marcasite.

(1) Data la natura boschiva del terreno in cui venne ritrovata l'oxalite, questa origine è verosimilmente vegetale. È ben noto infatti che in alcune piante è contenuto assai abbondantemente, oltre l'ossalato calcico, anche l'ossalato acido di potassio.

Mineralogia. — *Sopra un granato ferri-cromifero di Praborna (S. Marcel).* Nota di Luigi Colomba (1), presentata dal Socio G. Spezia.

Il giacimento manganesifero di Praborna, nel vallone di S. Marcel (Valle di Aosta) è, fra quelli noti nelle Alpi occidentali, certamente uno dei più ricchi in minerali; la sua importanza mineralogica poi è resa maggiore ancora dal fatto che le principali specie che in esso si rinvengono presentano costantemente caratteri di rarità.

Disgraziatamente però solo raramente i detti minerali si presentano ben cristallizzati ed anzi per molte specie è avvenuto che, mentre le cognizioni chimiche che lo riguardano sono molto estese, molto incomplete appariscono invece quelle che si riferiscono ai loro caratteri cristallografici.

Tale fatto in parte dipende certamente dalle condizioni speciali nelle quali avvenne la formazione dei detti minerali, ma in parte credo anche dipenda dalle disagiate condizioni di giacitura nelle quali si trova il detto giacimento, per modo che molti degli autori che si occuparono di esso si limitarono al compito molto più facile e semplice di studiare gli esemplari sparsi nei varî musei.

Alcune mie ricerche preliminari, i cui risultati vennero pure confermati dalle ricerche di A. Pelloux, mi hanno persuaso come, al pari di altri giacimenti, anche quelli di S. Marcel possano dare un buon materiale da lavoro per il che ho da qualche hanno iniziato una serie di ricerche sui detti giacimenti, estendendole anche allo studio delle rocce e delle condizioni generali di giacitura e di genesi del giacimento stesso, argomento questo non privo di interesse, viste le divergenze che in proposito si hanno fra i varî autori.

In attesa però di aver compiuto gli studî gia incominciati, credo bene di descrivere brevemente un minerale che devesi considerare come nuovo per il giacimento di S. Marcel e che per i suoi caratteri deve riferirsi ad una varietà ferri-cromifera di *granato*.

Questo minerale assai raro, apparisce in piccoli accentramenti associati all'ematite che trovasi al tetto del giacimento. Senza entrare per ora in dettagli riguardanti il modo di presentarsi dei minerali appartenenti a questa parte del giacimento di Praborna, dirò solamente che in essa l'ematite apparisce in masse lamellari, essendo le lamine, il cui spessore può essere di qualche millimetro, separate da sottili venature e strati costituiti essenzialmente di quarzo, albite e titanite.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico dell'Università di Torino.

È in questi strati che si osserva il granato ferri-cromifero il quale si presenta od in piccole masserelle cristalline verdi, oppure in aggregati di piccoli cristalli di una bella tinta verde smeraldo, talvolta tendente all'azzurro e che lasciano costantemente vedere la combinazione (211).(110), essendo quest'ultima sempre molto più sviluppata, come del resto avviene quasi sempre nel granato.

Associato ad essa, oppure disseminato nelle venature in cui esso è contenuto si osserva in piccole quantità *l'oro nativo* (1); inoltre nelle stesse venature e talvolta anche a contatto coll'oro nativo si hanno rari accentramenti sempre molto limitati di un minerale in laminette verdi e che per i suoi caratteri è da riferirsi a *kammererite*.

I primi saggi da me compiuti sul granato, sia colla perla al sal di fosforo, sia fondendo il minerale con carbonato sodico e nitrato potassico, mi permisero di constatare in esso la presenza di cromo e di manganese. E se l'esistenza di quest'ultimo elemento in un minerale del giacimento di Praborna è del tutto naturale, molto maggior interesse presenta invece l'esistenza del cromo, per il fatto che fino ad ora nel detto giacimento non fu mai trovata alcuna specie minerale che lo contenesse.

Per questo motivo e anche per l'intensità delle reazioni ottenute per il cromo, credetti utile di compiere alcuni saggi qualitativi che mi portarono alla conclusione che il granato verde di Praborna era essenzialmente da considerarsi come un silicato di ferro allo stato ferroso-ferrico, di cromo, di calcio e di manganese, essendo l'allumina solo presente in piccole tracce; ed anche potei in un saggio quantitativo preliminare approssimativamente stabilire che la quantità di sesquiossido di cromo era compresa fra 7 ed 8 %.

Sottoposto il minerale ad un'analisi quantitativa, compiuta su gr. 0,7705 di materiale scelto colla massima cura scevro di qualsiasi impurità e specialmente di oro nativo, ottenni i risultati seguenti:

	Comp. centes.	Rapporti molecolari		
SiO_2	35,57	0,592		3,02
Al_2O_3	0,62	0,006		
Fe_2O_3	22,22	0,139	0,196	1
Cr_2O_3	7,81	0,051		
CaO	27,13	0,495		
MgO	tr.	—		
MnO	3,94	0,055	0,587	2,99
FeO	2.51	0,037		
	99,80			

(1) Mi limito per ora ad accennare a questa interessante giacitura dell'oro nativo di S. Marcel riserbandomi di ritornare sull'argomento, per quanto l'esistenza dell'oro nativo nel giacimento di Praborna sia nota da lungo tempo, essendo già indicata dal Barelli (*Cenni di statistica mineralogica* ecc., Torino 1835) il quale anzi ne indica la giacitura

che corrispondono con grande esattezza a quelli richiesti per la formola tipica dei granati:

$$R_3^{II}(R)_2^{VI}Si_3O_{12}$$

essendo, quando si trascurino le minime quantità di allumina:

$$Fe_2O_3 : Cr_2O_3 :: 2{,}72 : 1$$
$$CaO : MnO : FeO :: 13{,}4 : 1{,}49 : 1$$

Questi risultati escludono a parer mio che il granato verde di Praborna debba semplicemente considerarsi come una demantoide, per il fatto che in questa varietà di andradite il cromo manca quasi sempre, essendo solo stato riconosciuto, nella esigua proporzione di 0,70 %, da Nicolajew (1) in una demantoide di Sisersk.

Più logicamente invece, io credo possa considerarsi come riferibile all'uvarowite; invero, quantunque la quasi assoluta mancanza di allumina possa a tutta prima sembrare contraria ad un tale modo di interpretare il granato di Praborna, essendo generalmente presente nelle uvarowite il detto sesquiossido, tuttavia dall'esame delle analisi di uvarowite si può giungere alla conclusione da me ammessa.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati delle analisi compiute sia sulla uvarowite tipica di Kuusjärvi da Borgström (2), sia sulle uvarowiti di Bisersk, Pic Posets, Orford e Wakefield, per opera di Damour, Hunt ed Harrington (3):

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MuO	FeO	Ign.
Uvarowite di Kuusjärvi	36,79	1,93	27,54	0,41	32,74	0,50	—	—	—
» Bisersk	35,57	6,25	23,45	—	33,22	—	—	—	—
» Pic Posets	36,20	10,20	6,50	9,60	27,50	—	0,50	8,16	—
» Orford	36,65	17,50	6,20	—	33,20	0,81	—	4,97	0,30
» Wakefield	37,50	18,65	4,95	1,07	36,23	0,52	—	—	0,48

Se si fa astrazione dall'uvarowite di Kuusjärvi che si può considerare come corrispondente quasi esattamente alla formola tipica del silicato

$$R_3'Cr_2Si_3O_{12},$$

si nota come fra le altre alcune, e precisamente quelle di Bisersk e di

---

con molta esattezza poichè accenna alla presenza di *ferro aurifero titanato ed ossidato nel quarzo*. A questo stesso giacimento appartengono anche i cristalli studiati da F. Millosevich (*Sopra alcuni minerali di Val d'Aosta*, Atti della R. Acc. dei Lincei, Rend. 1906, pag. 317) e provenienti da un esemplare conservato nel Museo dell'Università di Pavia.

(1) Koksharow: *Materialien zur Mineralogie Russlands* (1881), 8, p. 319.

(2) *Mineralogische Notizen*, Geol. Fören Förh, p. 322-328.

(3) Dana, *System of Mineralogy* (1892), p. 444.

Orford si possano considerare come risultanti da miscele isomorfe in proporzioni molto variabili dei due silicati

$$R''_3Al_2Si_3O_{12} \qquad R''_3Cr_2Si_3O_{12}$$

mentre quelle di Pic Posets e di Wakefield risulterebbero da miscele più complesse e contenenti quantità variabili dei tre silicati:

$$R''_3Al_2Si_3O_{12} \qquad R''_3Cr_2Si_3O_{12} \qquad R''_3Fe_2Si_3O_{12}$$

essendo tanto nelle une quanto nelle altre R'' prevalentemente rappresentato da Ca.

Ora tutte queste uvarowiti impure ripotrebbero facilmente riunire in un solo gruppo che sarebbe rappresentato dalla formola generale:

$$m\,R''_3Al_2Si_3O_{12} + n\,R''_3Cr_2Si_3O_{12} + p\,R''_3Fe_2Si_3O_{12}$$

gruppo al quale apparterrebbe quindi anche il granato di Praborna, poichè, nello stesso modo in cui dalla soprascritta formola si passa alle uvarowiti di Bisersk e di Orford annullando il terzo termine, si passerebbe invece al granato di Praborna annullando quasi completamente il primo.

E questo modo di considerare questi varî granati cromiferi è tanto più logico in quanto che si nota come in essi le quantità di Al_2O_3 e di Fe_2O_3 variino inversamente l'una rispetto all'altra, ma del tutto indipendentemente dalle quantità di Cr_2O_3 che possono essere contenute, come risulta dalla seguente tabella in cui sono riferiti i rapporti nei quali i tre sesquiossidi entrano nella costituzione molecolare di queste varietà impure di uvarowite, compresa anche quella di Praborna, essendo in ogni caso uguagliata all'unità la quantità molecolare di sesquiossido di cromo contenuta nelle singole varietà:

	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3
Uvarowite di Bisersk	0,59	1	—
» Orford	4,15	1	—
» Wakefield	5,69	1	0,50
» Pic Posets	2,30	1	1,40
» Praborna	0,11	1	2,74

Questi valori poi indicano anche come l'uvarowite di Praborna, per quanto contenga quantità centesimali di sesquiossido di cromo di poco superiori a quelle contenute nelle uvarowiti di Pic Posets e di Orford, contenga invece una quantità molecolare del silicato cromico molto maggiore in conseguenza del fatto di essere collegata quasi esclusivamente al silicato ferrico.

I caratteri fisici di questa uvarowite si risentono molto della sua composizione chimica; infatti essa è infusibile al cannello ordinario e scaldati lungamente i frammenti dei suoi cristalli si ricoprono semplicemente di una

sottilissima patina rosso-bruna dovuta probabilmente alla sopraossidazione del ferro ferroso.

La sua densità è invece molto più elevata che non nelle altre varietà di uvarowite, essendo essa pari a 3,81.

Per quanto riguarda i caratteri ottici ho notato come essa presenti sensibili anomalie ottiche; quando si tratta degli accentramenti cristallini esse si manifestano con una birifrazione assai forte e con estinzioni ondulate; in una sezione ottenuta da un piccolo cristallo normalmente a uno degli assi principali ho potuto notare, sebbene in modo assai confuso, la suddivisione in settori propria delle dette sezioni nei granati anomali.

Batteriologia casearia. — *Ricerche sui cocchi acido-presamigeni del formaggio (Micrococcus casei acido-proteolyticus I e II)* [1]. Nota del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio A. Menozzi.

Come sono venuto dimostrando in un seguito di lavori (1), le mie ricerche mi hanno condotto a stabilire che la flora fondamentale del formaggio di Grana e di altri formaggi a pasta cotta (Emmenthal, Edam ecc.) è costituita da due categorie di batteri, e cioè: 1° da fermenti lattici; 2° da fermenti acido-presamigeni.

Per tal guisa ho potuto dare consistenza alla mia antica ipotesi (2) a proposito di questa seconda categoria di batteri e formulare, contro l'esclusivismo della teoria dei fermenti lattici, una teoria più larga, secondo la quale alla maturazione dei formaggi a pasta cotta parteciperebbero entrambe le suddette categorie di batteri.

Fra i fermenti acido-presamigeni da me segnalati nei formaggi, figurano anche diversi tipi di cocchi.

Freudenreich e i suoi allievi, sostenitori della teoria dei fermenti lattici, pur avendomi dato in parte ragione, riconoscendo la presenza costante di cocchi acido-presamigeni nel formaggio Emmenthal, non avevano mai voluto attribuire a questi il posto che, a mio credere, loro spetta accanto ai fermenti lattici. Basterà che io citi, per tutti, Orla Jensen (3), il quale nella sua biografia del compianto Freudenreich, insiste nel giudicare che l'intervento dei cocchi acido-presamigeni nella maturazione dell'Emmenthal è tutto al più condizionata, come sarebbe a dire casuale (*unter Umständen*).

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Batteriologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano. I numeri si riferiscono alla Bibliografia che trovasi alla fine del presente lavoro.

Gli è soltanto in questi ultimi giorni che un antico allievo di Freudenreich, il dott. Thöni (4), ritornando sulle indagini del Maestro, sotto la guida del prof. Burri, ha dichiarato senza limitazioni, in un pregevole lavoro, che la *flora fondamentale dell'Emmenthal è costituita da fermenti lattici e da cocchi* (che sono poi i suddetti cocchi acido-presamigeni)

Mi preme di far notare che Thöni è arrivato a questa conclusione in base all'analisi di formaggi fabbricati in grandezza normale e coi metodi abituali; imperocchè, dice Thöni, nei formaggi sperimentali di dimensioni ridotte il contingente dei cocchi è molto minore. Questo risultato starebbe in contraddizione con quanto aveva osservato in precedenza Orla Jensen (3), secondo il quale, i cocchi acido-presamigeni sono più abbondanti negli Emmenthal piccoli che nei grandi. Comunque sia di ciò, mi permetto di prendere da qui occasione per ribadire la necessità, da me ripetutamente messa in luce, che le esperienze casearie, per riuscire concludenti per la pratica, siano eseguite su scala normale e in condizioni normali di fabbricazione.

Un altro lavoro che è venuto di recente in sostegno delle mie ricerche è lo studio molto accurato di Harding e Prucha (5) sul formaggio Cheddar. Questi sperimentatori americani, come del resto anche il Thöni, confermano quanto io aveva dimostrato da tempo, che cioè cocchi acido-presamigeni si incontrano nei formaggi puranco in periodi di maturazione inoltrata.

Si ricordi che Freudenreich e la sua scuola asserivano invece, che essi scompaiono dai formaggi subito dopo i primissimi giorni di fabbricazione.

Posso dire adunque con sincero compiacimento, che nelle linee generali entrambi gli studî nuovissimi degli egregi colleghi stranieri, si accordano coi miei.

Dove non mi trovo completamente d'accordo con loro è sopra alcuni particolari che riflettono la diagnosi, la classificazione e la denominazione dei batteri in questione; per cui ritengo opportuno di esporre qui brevemente il frutto delle mie osservazioni in proposito.

1. *Diagnosi dei cocchi acido-presamigeni.* — Un primo ordine di osservazioni riguarda la via che deve guidarci nella ricognizione dei cocchi acido-presamigeni.

In generale, si ha l'abitudine di badare semplicemente se nelle culture a piatto, allestite coi formaggi, si sviluppino delle colonie di cocchi che fondono la gelatina. Ora io penso che ciò non è sufficiente per assicurarci sulla presenza di cocchi acido-presamigeni.

Infatti, ciò che importa veramente di stabilire, dal punto di vista dell'ufficio di questi batteri nel formaggio, non è già il loro potere proteolitico sulla gelatina, bensì il loro potere proteolitico sulla caseina; importa cioè di verificare: 1) Se sono in grado di peptonizzare la caseina; 2) Se sono in grado di peptonizzarla anche in ambiente acido.

Imperocchè, si è precisamente in base alla proprietà di attaccare la ca-

seina in reazione acida, che io ho fondata la mia ipotesi circa la partecipazione dei batteri acido-presamigeni alla maturazione dei formaggi.

Ora, sta di fatto, e l'ho dimostrato io stesso nei miei lavori, che i batteri solubilizzanti la caseina sono in pari tempo fondenti la gelatina. Ma non bisogna dimenticare che non è punto agevole precisare nelle culture se i cocchi in questione sono capaci di liquefare la gelatina, specialmente in seno alle piatte dove essi crescono in simbiosi con altre specie microbiche. Talora, del resto, anche le colonie di una medesima specie di cocco, se si trovano in soverchio numero entro una medesima piatta, possono riuscirsi di reciproco impedimento allo sviluppo, e quindi di reciproco ostacolo alla produzione dell'enzima proteolitico. Inoltre, piccole variazioni nella temperatura, nella reazione, nella densità, nella composizione della gelatina, oppure altre cause non peranco conosciute, possono intralciare l'azione lique facente di questi cocchi. Per cui, innanzi di escludere questa capacità in una data specie di cocco, bisogna averne allestito un grande numero di culture pure, cambiando le condizioni di sviluppo. Tutte queste difficoltà si comprendono tanto più quando si pensi che fra cotali cocchi ve ne sono alcuni, i quali possiedono un potere di fusione molto debole, che può ritardare anche parecchi giorni a palesarsi; parecchie volte anzi non si assiste mai ad una vera liquefazione, sibbene ad un tenue rammollimento, ad una evaporazione, ad una escavazione della gelatina attorno alla colonia coccica.

Ma ancora non basta. Io ho dimostrato altresì, in un precedente lavoro (6), che esistono dei batteri, i quali, evidentemente per particolari condizioni disgenesiche, nelle culture in gelatina non manifestano alcuna azione proteolitica, mentre la rivelano nelle culture eugenesiche in latte. Un primo esempio di cotali batteri lo diedi in quel bacillino, che ho isolato dai condotti galattofori di una mammella ammalata per cattiva mungitura, e che ho descritto sotto il nome di *Bacillus minimus mammae* (6). In quella circostanza dissi anche come il diverso comportamento di detto microbio sulla gelatina e sulla caseina mi avesse, sulle prime, fatto pensare ad una specificità della sua facoltà proteolitica; ma dimostrai altresì come riuscissi a dissipare questa supposizione dopo che ebbi potuto verificare nelle sue culture in latte un potere peptonizzante anche sulla gelatina.

Avvertii fin d'allora che un altro esempio consimile lo avevo notato in uno dei tipi di cocchi acido-presamigeni del formaggio di Grana. Trattasi infatti anche qui di cocchi, i quali, al pari del *Bacillus minimus mammae*, si sviluppano piuttosto stentatamente sulla gelatina, sia con lattosio, come senza lattosio, e sia a temperature basse come a temperature elevate; per cui ben si spiega se nelle culture in gelatina essi non riescano a elaborare enzimi proteolitici. Quando però vengano coltivati in latte, nelle condizioni *optimum* di sviluppo così da arrivare a peptonizzare la caseina, allora si constata che i loro prodotti sono dotati anche di azione peptonizzante sulla gelatina.

Tutto ciò sta a provare che per la diagnosi dei cocchi acido-presamigeni dei formaggi conviene tener conto piuttosto del loro potere proteolitico sulla caseina, anzichè del loro potere proteolitico sulla gelatina.

Naturalmente non è a credere che la capacità solubilizzante sulla caseina sia sempre di accertamento pronto; non mancano casi di cocchi che stentano ad esplicare questa loro proprietà nelle culture in latte oppure anche la esplicano con una certa irregolarità a seconda della temperatura di incubazione, della età della cultura ecc. Sarà bene pertanto anche qui di non accontentarsi di giudicare da poche culture, sibbene consultarne parecchie, tenendole in condizioni diverse di sviluppo. Però le variazioni nella elaborazione dell'enzima proteolitico in latte si fanno sentire molto meno che in gelatina, evidentemente per il fatto che il latte rappresenta il *medium optimum* di vita per questa sorta di batteri.

2. *Differenziazione dei diversi tipi di cocchi acido-presamigeni.* — Un secondo ordine di osservazioni riguarda la differenziazione dei diversi tipi di cocchi acido-presamigeni che si incontrano nei formaggi.

Anche questo compito non è dei più semplici. Prova ne sia che il parere degli autori è molto discorde. Freudenreich e Orla Jensen (7) ammettono nell'Emmenthal una sola specie di simili cocchi, denominandola *Micrococcus casei liquefaciens*; Harding e Prucha (5) invece nel Cheddar descrivono quattro specie con sei sottospecie che chiamano *M. Lactis albidus* (2 gruppi); *M. lactis giganteus*, *M. lactis varians* (4 gruppi), e *M. lactis brevis*. Thöni (4) non precisa il numero delle specie trovate nell'Emmenthal, ma lascia comprendere che sono più di una certamente.

Dal canto mio, come già annunciai in un lavoro precedente, ho riscontrato parecchie varietà di cocchi acido-presamigeni tanto nel Grana, quanto nell'Emmenthal e nell'Edam; ma le indagini fatte non mi permettono di raggrupparle nè sotto una sola specie, nè in un numero determinato di specie ben caratterizzate.

Poichè si tratta sempre di batteri di forma coccica, i quali hanno di comune le proprietà acidificanti e proteolitiche in latte, i criteri sui quali gli autori fondano le loro differenziazioni sono desunti o dalle dimensioni individuali, o dalla forma, dalla struttura, dal colore delle loro colonie. Non vi è dubbio che questi caratteri presentano delle diversità degne di nota; senonchè se si volesse tener calcolo di tutte queste diversità bisognerebbe creare troppe specie; d'altra parte alcuni di tali caratteri sono troppo incostanti per essere assunti come contrassegni di una specie; tutto al più essi potrebbero servire per fissare delle varietà. Di fronte a tante difficoltà di classificazione, io preferisco rinunciare così ad un'eccessiva suddivisione di tipi, come alla creazione di tipi non abbastanza definiti; e mi limito, almeno per ora, a riunire i diversi tipi in base al loro comportamento nelle *culture pure in gelatina comune lattosata.*

Dico *nelle culture pure*, per escludere le culture miste nelle piatte; perchè, come già ricordai, quivi il comportamento dei cocchi acido-presamigeni può essere modificato dalla simbiosi con altre specie batteriche.

Dico in *gelatina comune lattosata*, che è la gelatina Koch con lattosio al 2 %, per escludere quelle altre qualità di gelatine al siero di latte, al latte ecc., la cui preparazione è troppo variabile e la cui composizione è troppo incostante, a seconda degli autori.

La mia esperienza mi ha fatto constatare che per tal via si possono stabilire due gruppi di cocchi acido-presamigeni; imperocchè vi sono cocchi, i quali si sviluppano abbondantemente in gelatina e la fondono, di contro ad altri cocchi, i quali si sviluppano scarsamente in gelatina e non la fondono. I due gruppi verrebbero quindi ad essere costituiti: l'uno da cocchi acido-presamigeni fondenti la gelatina, l'altro da cocchi acido-presamigeni non fondenti la gelatina nelle culture. Conviene peraltro subito aggiungere che se questo secondo gruppo non è capace di liquefare la gelatina nelle culture, è però capace di elaborare, nelle culture in latte, un enzima che è proteolitico non solamente per la caseina, ma anche per la gelatina.

È adunque un raggruppamento fisiologico di questi cocchi che io propongo.

Evidentemente, nel costituire un tale raggruppamento fisiologico dei cocchi acido-presamigeni dei formaggi non si può tener conto nè delle loro dimensioni, nè di altri caratteri morfologici; tuttavia, senza escludere che cocchi di diverse foggie e dimensioni si trovino tanto in un gruppo quanto nell'altro, credo prezzo dell'opera dare qui le figure dei due tipi di cocchi, che nelle mie ricerche ho incontrato più di frequente a rappresentare i due gruppi sunnominati. Le note principali per cui questi due tipi diversificano fra loro si possono desumere dai seguenti risultati di *numerose culture comparative*:

a) *Dimensioni e foggia dei cocchi.* Il tipo I (fig. 1) ha un diametro medio di oltre 2 μ; il tipo II (fig. 2) ne ha uno di appena 1 μ. Il tipo I è prevalentemente di forma rotonda, e spesso assume la figura di diplococchi a chicco di caffè; il tipo II è prevalentemente di forma ovale, talora anche lanceolata. Entrambi si colorano coi colori di anilina ed anche col Gram.

b) *Sviluppo nei substrati artificiali* (*gelatina*, *agar*, *brodo*). Entrambi si sviluppano fra 20° e 37° C.; e in un tempo variabile fra 18 e 48 ore a seconda della temperatura di incubazione. Il tipo I ha però sempre uno sviluppo abbondante, laddove il tipo II ha sempre uno sviluppo tenue e mostra una maggiore predilezione per le temperature elevate.

c) *Colonie in gelatina lattosata* (2 %). Entrambi formano colonie rotondeggianti, di colore giallognolo, più o meno intenso, talora anche biancastro, evidentemente a seconda della maggiore o minore densità di aggregamento. Le colonie del tipo I raggiungono un diametro di 1-2 mm. e

fondono la gelatina; mentre le colonie del tipo II stentano assai a toccare il $^1/_2$ mm. anche in capo a 10-15 giorni e non fondono la gelatina.

d) *Comportamento in brodo lattosato* (2 %). Il tipo I intorbida diffusamente il brodo; il tipo II lo lascia chiaro e si raccoglie tutto sul fondo della provetta, tranne qualche grumo galleggiante.

e) *Comportamento in latte.* Entrambi coagulano il latte fra 25° e 37° C., in 18-24 ore con reazione acida e poi lo ridisciolgono (peptoni-

ficano) sempre in reazione acida crescente; differenza degna di nota si è che il siero dato dal tipo II è sempre più acido, più chiaro e meno giallo del siero dato dal tipo I nelle medesime condizioni di sviluppo.

3. *Denominazione dei cocchi acido-presamigeni.* — Un terzo ordine di osservazioni riflette la denominazione dei cocchi acido-presamigeni.

Anche qui gli autori non si trovano d'accordo. Thöni (4) non si occupa affatto di dare nomi ai cocchi da lui trovati nell'Emmental. Harding e Prucha (5) assegnano, come abbiamo visto, alle loro diverse specie e sottospecie di cocchi, nomi diversi, nei quali si tien conto solamente dei carat-

teri morfologici. Ora siccome noi abbiamo aggruppato i cocchi secondo criteri fisiologici, così non possiamo accogliere una tale nomenclatura. Freudenreich e Orla Jensen (7) hanno battezzato la loro unica specie col nome di *Micrococcus casei liquefaciens*. Questa denominazione che avrebbe il vantaggio di fondarsi sopra i caratteri fisiologici, mi sembra impropria ed insufficiente, per due motivi, che emergono nettamente da quanto ho detto più sopra, cioè: 1° perchè l'importanza di questi cocchi nei riguardi del formaggio non sta nel loro potere *liquefaciente* sulla gelatina, bensì nel loro potere peptonificante sulla caseina; 2° perchè con quella denominazione si rischierebbe di escludere quei cocchi che, pur avendo facoltà proteolitiche, non manifestano, per le ragioni sovraesposte, proprietà liquefacienti nelle culture in gelatina.

Io preferisco pertanto adottare una denominazione nella quale il potere proteolitico di questi cocchi sia indicato in termini generali e non limitatamente alla gelatina; una denominazione nella quale si trovi inoltre contemplata anche l'altra particolarità molto interessante di questi cocchi, di peptonizzare la caseina *in ambiente acido*. A tutte queste condizioni parmi possa corrispondere il nome di *Micrococcus casei acido-proteolyticus* che propongo per designare in blocco i cocchi acido presamigeni del formaggio, salvo poi crearne diversi numeri, secondo il numero di tipi o di specie che se ne vuole ammettere. Dal canto mio comincio dallo stabilirne due numeri corrispondenti ai due gruppi sunnominati.

Chiamo dunque *M. casei acido-proteolyticus* I, quel gruppo di cocchi acido-presamigeni del formaggio, che nelle culture in gelatina si sviluppano bene e vi rivelano il loro potere proteolitico.

Chiamo *M. casei acido-proteolyticus* II, quel gruppo di cocchi acido-presamigeni del formaggio, che nelle culture in gelatina si sviluppano stentatamente e non vi rivelano il loro potere proteolitico.

RIASSUNTO.

1. Le ricerche recenti di varî autori sul contenuto microbico di formaggi a pastacotta (Emmenthal, Cheddar), vengono a riconoscere ai batteri acido-presamigeni il posto importante che io ho loro assegnato da tempo fra gli agenti di maturazione dei formaggi stessi, accanto ai fermenti lattici.

2. La diagnosi dei cocchi acido-presamigeni dei formaggi deve essere fondata non in base al loro potere liquefacente nelle culture in gelatina, sibbene in base al loro potere peptonizzante nelle culture in latte. Ciò per i motivi seguenti: *a*) ciò che importa veramente di verificare è precisamente la facoltà di questi cocchi di attaccare la caseina anche in ambiente acido, e non già la facoltà di fondere la gelatina; *b*) la produzione dell'enzima proteo-

litico da parte di questi cocchi nelle culture in gelatina è di constatazione incerta; poichè essa va soggetta a variazioni, a irregolarità molto più numerose e incostanti che nelle culture in latte; *c*) fra questi cocchi vi sono dei tipi, i quali, verosimilmente in causa di speciali condizioni disgenesiche in gelatina, non rivelano il loro potere proteolitico nelle culture in gelatina, mentre nelle culture in latte essi secernono un enzima che possiede facoltà proteolitiche anche per la gelatina.

3. La differenziazione dei diversi tipi di cocchi acido-presamigeni che si incontrano nei formaggi non è troppo facile, a cagione dell'incostanza di parecchi dei loro caratteri. Volendo evitare tanto un'eccessiva suddivisione di tipi, quanto la crea zione di tipi non abbastanza ben definiti è consigliabile (per il momento almeno) di riunirli in due gruppi fisiologici in base al loro diverso comportamento nelle culture in gelatina; vale a dire: un primo gruppo formato dai cocchi che nelle culture in gelatina si sviluppano bene e vi rivelano il loro potere proteolitico; e un altro gruppo costituito dai cocchi che nelle culture in gelatina si sviluppano stentatamente e non vi rivelano li loro potere proteolitico.

4. La denominazione che meglio si presta per designare in blocco tutti i tipi di cocchi acido-presamigeni che si incontrano nel formaggio è quella nella quale la loro facoltà proteolitica sia considerata dal punto di vista generale e non con semplice riferimento alla gelatina, e nella quale inoltre sia indicata la loro proprietà che è particolarmente interessante per la maturazione del formaggio (peptonizzazione della caseina anche in ambiente acido).

Come denominazione collettiva che risponde a siffatti postulati propongo la seguente: *Micrococcus casei acido-proteolyticus*, stabilendone due gruppi:

a) *M. casei acido-proteolyticus* I, gruppo dei cocchi acido-presamigeni che rivelano le loro facoltà proteolitiche anche nelle culture in gelatina;

b) *M. casei acido-proteolyticus* II, gruppo dei cocchi acido-presamigeni che non rivelano le loro facoltà proteolitiche nelle culture in gelatina.

5. Il fatto, da me dimostrato, che nel gruppo dei batteri acido-presamigeni-proteolitici ne esistono alcuni, i quali non sono capaci di rivelare il loro potere proteolitico nelle culture in gelatina, conduce ad ammettere che l'intervento di un tal gruppo di batteri nel formaggio debba essere più abbondante e più importante di quanto possa risultare dalla comune analisi batteriologica dei formaggi, che vien fatta mediante le solite piatte in gelatina.

BIBLIOGRAFIA.

(1) Gorini. Diversi lavori che sono poi riassunti nei due seguenti: R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1904, 37, p. 939 e Rend. R. Acc. Lincei, 1905, XIV, 2° sem.

(2) Gorini. Giornale della R. Società Italiana d'Igiene, 1894, XVI, n. 4.

(3) Orla Jensen. *D. Eduard von Freudenreich* (1852-1906) Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1906.

(4) Thöni. *Beitrag z. Kenntniss d. Bakterienflora von nach Emmentalerart bereiteten Käsen*-Ladvv. Jahrb. d. Schweiz, 1909.

(5) Harding e Prucha. *The bacterial flora of Cheddar Cheese.* Technical Bulletin, n. 8 of the New-York Agricultural Experiment Station. Geneva, N. Y. December 1908.

(6) Gorini. *Il Bacillus minimus mammae.* Rendiconti R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1907, p, 947 e 1908 p. 122. V. anche Revue générale du lait, 1907, VI, n. 24.

(7) Freudenreich e Orla Jensen. Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1904.

E. M.